

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Desenvolvimento de filmes nanoestruturados de
óxidos ternários para aplicações ambientais**

Beatriz Trindade Martins Vidigal Barrocas

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA

Especialização em Química

2014

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Desenvolvimento de filmes nanoestruturados de óxidos ternários para aplicações ambientais

Beatriz Trindade Martins Vidigal Barrocas

DISSERTAÇÃO

MESTRADO EM QUÍMICA

Especialização em Química

Dissertação orientada pela Professora Doutora Maria da Estrela Borges de Melo Jorge e
pela Professora Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau

2014

Agradecimentos

Agradeço de forma especial às Professoras Doutoras Maria Estrela Melo Jorge e Susana Sérgio Venceslau, pela orientação neste trabalho, pela simpatia, pelos preciosos conhecimentos transmitidos e pela permanente disponibilidade.

À Professora Doutora Isabel Pereira, pela simpatia, pela preciosa colaboração e esclarecimentos providos de extensa experiência em electroquímica.

À Doutora Ana Sá, do LNEG, pela simpatia, preciosa colaboração, esclarecimentos prestados e a oportunidade de realização de um estágio sobre EIS.

Ao Professor Doutor Yuri Nunes, do CEFITEC da FCT-UNL, pela simpatia e pela realização das imagens de AFM.

Às Professoras Doutoras Helena Mendonça, Maria de Deus Carvalho, Anabela Boavida e Olinda Monteiro pela constante simpatia e motivação, assim como pelos seus conselhos.

Aos meus colegas de laboratório pela boa companhia, em especial à Cybelle Soares e à Tânia Frade pelo contributo dado a nível laboratorial.

A todos os meus amigos, pelo apoio e incentivo. Em especial ao António Reis Pereira, pela companhia no laboratório, pelo carinho e pela palavra certa, amiga e divertida, nos momentos mais difíceis. E também ao Pedro Melo pelo apoio, simpatia e incentivo.

Ao Gonçalo pelo alento e paciência infindável em todos os momentos.

À minha irmã por ser um alicerce muito importante e presente na minha vida.

Aos meus pais, pela enorme paciência, compreensão, apoio e carinho demonstrados no decorrer deste trabalho, assim como ao longo de toda a minha vida.

Agradeço à FCT o apoio financeiro para a realização deste trabalho, no âmbito do projecto PTDC/AAC-AMB/103112/2008.

Resumo

O objectivo do presente trabalho foi preparar novos materiais nanoestruturados de óxidos mistos, com estrutura tipo perovskite, para utilização como catalisadores (fotocatalisadores ou fotoelectrocatalisadores) em processos de oxidação avançados em aplicações ambientais.

Os materiais nanoestruturados foram depositados pela técnica de pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron (RF-*magnetron sputtering*) com uma potência aplicada de 25 e 15 W, para algumas composições, usando como alvos pós nanocristalinos de óxidos com estrutura do tipo perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), previamente sintetizados através do método via citratos com auto-combustão. Posteriormente os filmes foram sujeitos a um tratamento térmico, durante 6 h à temperatura de 800 °C, para obtenção das respectivas fases cristalinas. Os filmes foram depositados em substratos de quartzo e de quartzo revestido com um filme de óxido de estanho dopado com índio (ITO) de modo a poderem ser utilizados como catalisadores em ensaios de fotocatalise e de fotoelectrocatalise, respectivamente. Verificou-se, nalguns casos, que a escolha do substrato usado para a imobilização dos óxidos influenciou a composição dos filmes e que para $x=0$ não se obtém a fase com estrutura perovskite, mas sim a fase cristalina $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

A análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e por microscopia de força atómica (AFM) revelou, para os filmes preparados com alvos de CaMnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ (que apresentam um sistema bifásico), uma morfologia bastante distinta dos restantes filmes, apresentando pilares que correspondem à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Para os restantes filmes contendo hólmio ou samário (que apresentam apenas a fase perovskite) revelou uma morfologia lisa, densa e homogénea, com rugosidades baixas.

As medidas de potencial em circuito aberto (E_{oc}) dos filmes em substrato de ITO, permitiram verificar que o par redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ é o par determinante na reacção de equilíbrio à superfície do eléctrodo. A determinação, por voltametria cíclica (CV), dos factores de rugosidade (R_f) mostrou que estes são baixos, o que está de acordo com o observado por SEM e AFM. Estimou-se também para os filmes contendo samário, os

factores de rugosidade por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e verificou-se que estes são concordantes com os obtidos por CV. Independentemente do cátion substituído ser hólmio ou samário, os filmes contendo 20% de substituição, apresentam valores mais elevados da capacidade da dupla camada e, consequentemente, de R_f . Isto é indicativo de que estes eléctrodos apresentam uma maior área superficial electroquimicamente activa, o que pode contribuir para uma melhor eficiência destes eléctrodos como fotoelectrocatalisadores.

O estudo das propriedades ópticas, para os filmes imobilizados em substrato de quartzo, revela que as energias do hiato óptico (E_g) são baixas, sendo os filmes activos na gama do visível, à excepção dos filmes preparados com a potência aplicada de 15 W que apresentam E_g mais elevados.

Os ensaios da actividade fotocatalítica na gama do visível, usando como catalisadores os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$), preparados com potência de 25 W, permitiu concluir que os filmes contendo hólmio são os mais eficientes na degradação do corante rodamina (Rh6G), tendo-se atingido valores de 97,5% de degradação. Por outro lado, embora os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, preparados com a potência de 15 W, tenham apresentado, como se referiu, valores de E_g elevados, estes mostraram-se também eficientes na degradação do referido corante Rh6G usando radiação do visível (83,1% de degradação).

Nos ensaios de reutilização, os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ foram sujeitos a três ensaios de fotodegradação sucessivos, tendo-se verificado que estes filmes apresentam alta eficiência catalítica na degradação de soluções de Rh6G, com luz visível, após três utilizações consecutivas.

Os resultados relativos à estabilidade dos filmes, usados como fotocatalisadores, mostram que estes são muito estáveis, revelando-se promissores em ensaios de fotodegradação com radiação visível, podendo ser reutilizados com sucesso.

Palavras-chave

Filmes de óxidos do tipo perovskite, filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetirão, rodamina 6G, fotocatalise, radiação visível.

Abstract

The aim of this work was to prepare new nanostructured materials of mixed oxides with perovskite structure, for use as catalysts (photocatalysts or photoelectrocatalysts) in advanced oxidation processes for environmental applications.

The nanostructured materials were deposited by RF-magnetron sputtering with a sputtering power of 25 and 15 W for some compositions, using nanocrystalline oxides powders of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm and $0 \leq x \leq 0.4$) with perovskite structure as targets, which were previously synthesized by citrate self-combustion method. Subsequently the films were annealed at 800°C during 6 h to obtain the respective crystalline phases. The films were deposited on quartz and on indium tin oxide (ITO) coated quartz substrates to be used as catalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis assays, respectively. It was found in some cases that the type of substrate used for the oxides immobilization influences the films growth and for $x=0$ was not obtained the perovskite phase, but instead the $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ phase.

The analysis by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) showed, for the films prepared with CaMnO_3 and $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnO}_3$ targets (which have a biphasic system), a very distinct morphology in comparison with the remaining films, exhibiting pillars which correspond to the $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ phase. For the other films containing holmium or samarium (which have only the perovskite phase), the analysis showed a smooth, dense and homogeneous morphology with low roughness.

The measurements of open circuit potential (E_{oc}) for the films on ITO substrate, allowed to verify that the redox couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ is the main pair in the reaction equilibrium on the surface.

The determination of the roughness factor (R_f) by cyclic voltammetry (CV) showed that these values are low, which is in agreement with SEM and AFM analysis. The roughness factors for samarium films were also estimated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and it was found a good agreement with those obtained by CV. Independently of the substituted cation (samarium or holmium), the films with

20% of substitution, showed higher values of the double layer capacity and therefore of R_f . This is indicative that these electrodes have a higher active electrochemically surface area which can contribute to a better efficiency of these electrodes as photoelectrocatalysts.

The study of the optical properties for the immobilized films on quartz substrate revealed that the optical band gap (E_g) are low, being active under visible light irradiation, except for films prepared with a sputtering power of 15 W which have higher E_g .

Assays of photocatalytic activity under visible light, using $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ films ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm and $0.1 \leq x \leq 0.4$) prepared with a power of 25 W as catalysts, showed that films containing holmium are more efficient in the degradation of the rhodamine dye (Rh6G), achieving degradation values of 97.5%. On the other hand, despite the $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ films prepared with the power of 15 W, showed, as noted, high values of band gap, they also proved effectiveness in the degradation of dye Rh6G using visible irradiation (83.1% degradation).

The reusability of $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ films on fresh dye samples was studied and it was found that these films have high catalytic efficiency in the degradation of Rh6G solution under visible light irradiation after three consecutive usages.

The results of the films stability used as photocatalysts, reveal that they are very stable, and show effectiveness in photodegradation assays under visible light irradiation, with the advantage that they can be reused successfully.

Keywords

Perovskite type oxides films, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ films, RF-magnetron sputtering, rhodamine 6G, photocatalysis, visible light.

Artigos Publicados:

- Barrocas, B.; Sério, S.; Rovisco, A.; Melo Jorge, M.E., Visible-light photocatalysis in $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ films deposited by RF-magnetron sputtering using nanosized powder compacted target, *Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 590-597.
- Barrocas, B.; Rovisco, A.; Nunes, Y.; Sério, S.; . Melo Jorge, M.E., Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G by nanocrystalline $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ film under visible light; *Simpósio 2012 - Materiais e Processos Sustentáveis*, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, **2012**.
- Barrocas, B.; Rovisco, A.; . Martins, J. S.; Nunes, Y.; . da Silva Pereira, M.I.; Melo Jorge, M.E.; Sério, S. Comportamento electroquímico de filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ produzidos por pulverização catódica para aplicações ambientais, *XVIII Encontro Luso-Galego de Química*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal, **2012**, página 118, AMB-18, ISBN:978-989-97667-5-4.

Comunicação oral:

- Barrocas, B.; Rovisco, A.; Nunes, Y.; Sério, S.; Melo Jorge, M.E., Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G by nanocrystalline $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ film under visible light; *Simpósio 2012 - Materiais e Processos Sustentáveis*, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, **2012**.

Abreviaturas e símbolos

Abreviaturas

AFM	Microscopia de força atômica (do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AOPs	Processos oxidativos avançados (do inglês <i>Advanced Oxidation Process</i>)
CA	Ângulo de contacto (do inglês <i>Contact Angle</i>)
CB	Banda de condução (do inglês <i>Conduction Band</i>)
CV	Voltametria cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>)
CPE	Elemento de fase constante (do inglês <i>Constant phase element</i>)
DRIFTS	Espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa com transformada de Fourier (do inglês <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy</i>)
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa (do inglês <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
EDS	Espectroscopia de dispersão de energias (do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EIS	Espectroscopia de impedância electroquímica (do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
IR	Infravermelho (do inglês <i>Infrared</i>)
ITO	Óxido de índio e estanho (do inglês <i>Indium Tin Oxide</i>)
JCPDS-ICDD	Joint Committee for Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data
PVD	Deposição física a partir da fase vapor (do inglês <i>Physical Vapor Deposition</i>)
RF	Rádio frequência (do inglês <i>Radio Frequency</i>)
Rh6G	Rodamina 6G (do inglês <i>Rhodamine 6G</i>)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SHE	Eléctrodo padrão de hidrogénio (do inglês <i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
TEM	Microscopia electrónica de transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
UV	Ultravioleta

UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta - visível
VB	Banda de valência (do inglês <i>Valence Band</i>)
XRD	Difracção de raios-X de pós (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)

Símbolos

A	Absorvância
c	Concentração
C	Condensador
C_{dl}	Capacidade da dupla camada (do inglês <i>Capacity of the double layer</i>)
d	Distância interplanar
D	Tamanho da cristalite
E	Potencial aplicado
E_g	Energia de hiato óptico (do inglês <i>band-gap</i>)
E_{oc}	Potencial em circuito aberto (do inglês <i>open circuit potential</i>)
E°	Potencial formal
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
e^-/h^+	Par electrão buraco
e^-_{CB}	Electrão na banda condução
F_{KM}	Função de Kubelka-Munk
h^+_{VB}	Buraco na banda de valência
h	Constante de Plank
$h\nu$	Energia do fotão
i	Densidade de corrente
i_{Cdl}	Densidade das correntes capacitivas
i_{pa}	Densidade de corrente de pico anódico (mA cm^{-2})
i_{pc}	Densidade de corrente de pico catódico (mA cm^{-2})
K	Coeficiente de absorção do material
K_a	Constante de equilíbrio
K_r	Constante de velocidade de reacção
l	Percurso óptico percorrido
n	Ordem de difracção
n	Número de electrões

P	Potência aplicada
r	Velocidade de reacção
R	Reflectância
R	Resistência
R_{Ω}	Resistência da solução
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
R_p	Resistência da camada porosa
R_{RMS}	Rugosidade por raiz média quadrática (do inglês <i>Roughness by Root Mean Square</i>)
R_f	Factor de rugosidade (do inglês <i>Roughness factor</i>)
S	Coefficiente de dispersão
u. a.	Unidades arbitrárias
Z	Impedância
Z_C	Impedância do condensador
Z_{CPE}	Impedância do elemento de fase constante
Z_R	Impedância da resistência
β	Largura a meia altura do pico de difracção
ΔE_P	Diferença de potencial entre os picos anódico e catódico, dada por $E_{pa} - E_{pc}$
ε	Absortividade molar
θ	Ângulo de difracção
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência da radiação
v	Velocidade de varrimento
Φ	Ângulo de desfasamento
ω	Frequência angular

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Palavras-chave	IV
Abstract.....	V
Keywords.....	VI
Artigos Publicados.....	VII
Comunicação oral	VII
Abreviaturas e símbolos	IX
Índice	XIII
Índice de Figuras	XVI
Índice de Tabelas	XXV
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Fotocatálise heterogénea	2
1.2 – Fotoelectrocatalise	4
Capítulo 2 - Procedimento Experimental	9
2.1 – Preparação dos filmes por pulverização catódica (<i>sputtering</i>)	10
2.2 – Técnicas de caracterização.....	12
2.2.1 – Difracção de raios-X de pós (XRD).....	12
2.2.2 – Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	14
2.2.3 – Microscopia de força atómica (AFM).....	15
2.2.4 – Microscopia electrónica de transmissão (TEM).....	16
2.2.5 – Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	17
2.2.6 – Ângulos de contacto (CA).....	18
2.2.7 – Caracterização electroquímica	19
2.2.7.1 – Potencial em circuito aberto (E_{oc}).....	19

2.2.7.2 – Voltametria cíclica (CV)	20
2.2.7.3 – Espectroscopia de impedância electroquímica (EIS)	23
2.2.8 – Espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS)	28
2.2.9 – Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)	29
2.3 – Ensaio de fotodegradação	31
Capítulo 3 – Filmes depositados a $P=25$ W em substrato de ITO a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$)	33
3.1 – Caracterização estrutural e morfológica	33
3.2 – Estudo de molhabilidade	39
3.3 – Caracterização electroquímica	39
3.3.1 – Potencial em circuito aberto (E_{oc})	40
3.3.2 – Voltametria cíclica (CV)	41
3.3.3 – Espectroscopia de impedância electroquímica (EIS)	49
3.4 – Avaliação da estabilidade dos eléctrodos	56
3.5 – Conclusões	58
Capítulo 4 – Caracterização dos filmes depositados em substrato de quartzo	60
4.1 – Filmes depositados a $P=25$ W a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$)	61
4.1.1 – Caracterização estrutural e morfológica	61
4.1.2 – Propriedades ópticas	69
4.1.3 – Estudo da molhabilidade	70
4.2 – Filmes depositados a $P=15$ W a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$)	71
4.2.1 – Caracterização estrutural e morfológica	71
4.2.2 – Propriedades ópticas	76
4.2.3 – Estudo da molhabilidade	78
4.3 – Aplicação ambiental	78

4.3.1 – Estudo da fotoactividade dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	79
4.3.2 – Estudo da fotoactividade dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$)	83
4.3.2.1 – Ensaio de fotodegradação	83
4.3.2.2 – Ensaio de reutilização	89
4.4 – Conclusões	94
Capítulo 5 – Conclusões	97
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas	101
Anexo A – Difractograma de raios-X do substrato de ITO.....	A
Anexo B – Fichas ICDD.....	B
Anexo C – Imagens de SEM e de AFM dos filmes depositados a $P=25$ W a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $x=0,2$ e $x=0,3$) em substratos de ITO e de quartzo	E
Anexo D – Voltamogramas cíclicos dos filmes depositados em ITO a $P=25$ W a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$)	I
Anexo E – Espectros de impedância electroquímica.....	M
Anexo F – Imagens de TEM dos filmes obtidos a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) usando a potência aplicada de 25 W	O
Anexo G – Espectros de absorção dos filmes depositados a $P=25$ W em substratos de quartzo a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$).....	P
Anexo H – Espectros de absorção das amostras resultantes das fotodegradações da rodamina 6G 5 ppm	T
Anexo I – Difractogramas de raios-X dos filmes em substrato de quartzo, usados como fotocatalisadores, antes e após cada ensaio de degradação	Y
Anexo J – Espectros de DRIFTS dos filmes em substrato de quartzo, usados como fotocatalisadores, antes e após o ensaio de degradação.....	CC

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Esquema de um semiconductor quando irradiado com energia $h\nu$	2
Figura 2.1 – Medida de ângulos de contacto de um filme de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) utilizando um goniómetro.	19
Figura 2.2 – Diagrama de impedância no plano complexo e circuito equivalente.....	26
Figura 2.3 – Representação esquemática do reactor utilizado nos ensaios de fotodegradação catalítica.	32
Figura 3.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W. ((♦) corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e (*) ao substrato de ITO).....	33
Figura 3.2 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ em substrato de ITO e $P=25$ W.....	35
Figura 3.3 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W.	36
Figura 3.4 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W.	37
Figura 3.5 – Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W, realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,350$ e $+0,500$ V com velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} . Inserção: Voltamograma cíclico do substrato de ITO, realizado nas mesmas condições.....	41
Figura 3.6 – Potenciais de (●) pico anódico e (○) pico catódico em função da quantidade de hólmio ou de samário, nos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W, realizados em 1 mol L^{-1} de KOH.	43
Figura 3.7 – Densidade de corrente de (■) pico anódico e de (□) pico catódico em função da quantidade de hólmio ou de samário, nos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm $0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W, realizados em 1 mol L^{-1} de KOH.....	45

Figura 3.8 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,02$ e $+0,08\text{ V}$ com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	46
Figura 3.9 – Densidade de corrente capacitiva (i_{cdl}) em função da velocidade de varrimento, para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$, (■) $x=0,1$, (▲) $x=0,2$, (●) $x=0,3$ e (◆) $x=0,4$, em substrato de ITO e $P=25\text{ W}$. Inserção: Eléctrodo preparado a partir de pós de $x=0$ (CaMnO_3).	47
Figura 3.10 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de KOH no intervalo de potencial de $+0,450$ a $-0,250\text{ V}$ vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.	50
Figura 3.11 – Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos espectros de impedância electroquímica.	50
Figura 3.12 – Expoente ϕ dos CPEs ((Δ) CPE_p e (▲) CPE_{dl}) em função do potencial aplicado em 1 mol L^{-1} de KOH obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$).	51
Figura 3.13 – Resistência da camada porosa (R_p) em função do potencial aplicado em 1 mol L^{-1} de KOH, obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$).	52
Figura 3.14 – Capacidade da dupla camada (calculada a partir do CPE_{dl}) em função do potencial aplicado em 1 mol L^{-1} de KOH obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$).	52
Figura 3.15 – Resistência à transferência de carga (R_{ct}) em função do potencial aplicado em 1 mol L^{-1} de KOH obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$).	53
Figura 3.16 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), (a) antes e (b) após os ensaios electroquímicos e imagens de SEM (imagens da superfície ($\times 80,000$) e corte transversal ($\times 30,000$)) do filme, (c) antes e (d) após os ensaios electroquímicos.	57

Figura 4.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo. ((♦) corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$)	62
Figura 4.2 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ depositado a partir do alvo de CaMnO_3 , a $P=25$ W, em substrato de quartzo.....	63
Figura 4.3 — Imagens de SEM (imagem de superfície (a) x 80,000, (b) x 14,000, (c) x 70,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo. Identificação de zona A e zona B da análise de EDS (ver tabela 4.2).....	64
Figura 4.4 – Imagens de SEM (imagens da superfície (x 80,000) e corte transversal ((a) x 50,000 e (b) x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo.....	65
Figura 4.5 – Imagens de TEM dos filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ e de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ depositados, a $P=25$ W, em substrato de quartzo.	68
Figura 4.6 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em F_{KM} , do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositado a $P=25$ W em substrato de quartzo. Inserção: Gráfico da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}/hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico.	69
Figura 4.7 – Difractograma de raios-X dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ (a) $x=0$ e (b) $x=0,1$ com $P=15$ W e em substrato de quartzo. ((♦) corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e (*) corresponde à fase perovskite)	72
Figura 4.8 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000 e x 35,000) e corte transversal ((a) x 50,000 e (b) x 35,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W em substrato de quartzo. Identificação de zona A e zona B na análise de EDS (ver tabela 4.6).....	73
Figura 4.9 – Imagens de TEM do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ depositado a $P=15$ W em substrato de quartzo.	76
Figura 4.10 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em F_{KM} . Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}/hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ depositado a $P=15$ W em substrato de quartzo. 77	

Figura 4.11 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) como fotocatalisador. Inserção: Representação fotográfica da solução Rh6G inicial e após 4 h de irradiação com luz visível.	79
Figura 4.12 – Variação da percentagem de degradação de Rh6G durante a fotodegradação usando os filmes de (○) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) como fotocatalisadores, (*) fotólise.	80
Figura 4.13 – Relação entre $\ln(A_0/A)$ e o tempo de degradação, utilizando os filmes de (○) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) como fotocatalisadores, (*) fotólise.	81
Figura 4.14 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) antes e após o ensaio de degradação.	82
Figura 4.15 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) antes e após o ensaio de degradação. Inserção: Espectro de DRIFTS do corante Rh6G em pó.....	82
Figura 4.16 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando os filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisadores.....	83
Figura 4.17 – Variação da percentagem de degradação de Rh6G durante a fotodegradação usando os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$) ($P=25$ W), (■) $x=0,1$, (▲) $x=0,2$, (●) $x=0,3$ e (◇) $x=0,4$ como fotocatalisadores. (*) fotólise	84
Figura 4.18 – Relação entre $\ln(A_0/A)$ e o tempo de degradação, utilizando os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$) ($P=25$ W), (■) $x=0,1$, (▲) $x=0,2$, (●) $x=0,3$ e (◇) $x=0,4$ como fotocatalisadores, (*) fotólise.....	86
Figura 4.19 – Difractograma de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	87
Figura 4.20 – Espectros de DRIFTS do filme $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação. Inserção: Espectro de DRIFTS do corante Rh6G em pó.....	88
Figura 4.21 – Variação da percentagem de degradação de Rh6G durante as fotodegradações usando os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisadores. ((●) 1ª, (Δ) 2ª e (■) 3ª degradações e (*) fotólise).....	89
Figura 4.22 – Relação entre $\ln(A_0/A)$ e o tempo de degradação, utilizando os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador. ((●)1ª, (Δ) 2ª e (■) 3ª degradações e (*) fotólise)	90

Figura 4.23 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes de degradar e após cada degradação.....	91
Figura 4.24 – Espectro de DRIFTS do filme $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes de degradar e após cada degradação. Inserção: Espectro de DRIFTS do corante Rh6G em pó.	92
Figura 4.25 – Imagens de SEM (imagens da superfície ((a) x 70,000 e (b) x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) (a) antes de degradar e (b) após a 3ª degradação.	93
Figura A1 – Difractograma de raios-X do substrato de ITO.....	A
Figura B1 – Ficha ICDD nº 34-469 ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$).	B
Figura B2 – Ficha ICDD nº I01873 (CaMnO_3).	B
Figura B3 – Ficha ICDD nº I01874 ($\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$).	C
Figura B4 – Ficha ICDD nº I01875 ($\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$).	C
Figura B5 – Ficha ICDD nº I01876 ($\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$).	D
Figura B6 – Ficha ICDD nº I01877 ($\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$).	D
Figura C1 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de ITO e $P=25$ W.....	E
Figura C2 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de ITO e $P=25$ W.....	F
Figura C3 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de quartzo e $P=25$ W.	G
Figura C4 – Imagens de SEM (imagens da superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de quartzo e $P=25$ W.	H
Figura D1 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ em substrato de ITO ($P=25$ W), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,100 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	I

Figura D2 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,100 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	I
Figura D3 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre -0,02 a +0,08 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	J
Figura D4 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre -0,050 a +0,050 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	J
Figura D5 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,10 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	K
Figura D6 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre -0,05 a +0,05 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	K
Figura D7 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,10 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	L
Figura D8 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,10 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1}	L
Figura E1 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o substrato de ITO, realizado em 1 mol L^{-1} de KOH ao potencial de +0,150 V vs Hg/HgO.	M
Figura E2 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.	M
Figura E3 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de	

KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.	N
Figura E4 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.	N
Figura F1 – Imagens de TEM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) com $P=25\text{ W}$	O
Figura G1 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico do filme preparado a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$) em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	P
Figura G2 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	P
Figura G3 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	Q
Figura G4 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	Q
Figura G5 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	R
Figura G6 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	R
Figura G7 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}}\text{ }h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25\text{ W}$	S

Figura G8 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} \, hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $Ca_{0,6}Ho_{0,4}MnO_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.....	S
Figura G9 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} \, hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes depositados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($x=0$) em substrato de quartzo e $P=15$ W.....	T
Figura H1 – Espectro de UV-vis do ensaio de fotólise da solução aquosa 5 ppm de rodamina 6G.	T
Figura H2 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,9}Sm_{0,1}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.....	U
Figura H3 - Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme $Ca_{0,8}Sm_{0,2}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.	U
Figura H4 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,7}Sm_{0,3}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.....	V
Figura H5 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,6}Sm_{0,4}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.....	V
Figura H6 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,9}Ho_{0,1}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.	W
Figura H7 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,7}Ho_{0,3}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.	W
Figura H8 – Espectro de UV-vis da 1ª fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,6}Ho_{0,4}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.	X
Figura H9 – Espectro de UV-vis da 2ª fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,6}Ho_{0,4}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.	X
Figura H10 – Espectro de UV-vis da 3ª fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $Ca_{0,6}Ho_{0,4}MnO_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.	Y
Figura I1 – Difractogramas de raios-X do filme de $Ca_{0,9}Sm_{0,1}MnO_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	Y
Figura I2 – Difractogramas de raios-X do filme de $Ca_{0,8}Sm_{0,2}MnO_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	Z

Figura I3 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	Z
Figura I4 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	AA
Figura I5 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	AA
Figura I6 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	BB
Figura I7 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.....	BB
Figura J1 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	CC
Figura J2 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	CC
Figura J3 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	DD
Figura J4 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	DD
Figura J5 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	EE
Figura J6 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	EE
Figura J7 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.	FF

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Valores da espessura e rugosidade (R_{RMS}) dos filmes preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W	38
Tabela 3.2 – Valores dos ângulos de contacto para os filmes preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO com $P=25$ W	39
Tabela 3.3 – Valores do potencial em circuito aberto para os filmes preparados a partir dos pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO com $P=25$ W	40
Tabela 3.4 – Valores do potencial em circuito aberto para os eléctrodos preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W	43
Tabela 3.5 – Valores de densidades de corrente de pico anódico e catódico para os eléctrodos preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W	44
Tabela 3.6 – Valores da capacidade da dupla camada e factores de rugosidade dos eléctrodos preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W	48
Tabela 3.7 – Valores dos parâmetros do circuito equivalente, obtidos para os eléctrodos de $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25$ W) em substrato de ITO	54
Tabela 3.8 – Valores da capacidade da dupla camada e do factor de rugosidade, estimados por EIS dos eléctrodos de $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25$ W) em substrato de ITO	55
Tabela 3.9 – Valores da capacidade e do factor de rugosidade, estimados por EIS e por CV dos eléctrodos de $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25$ W) em substrato de ITO	56
Tabela 3.10 – Resumo dos parâmetros obtidos para os filmes preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W	58
Tabela 4.1 – Valores de espessura e rugosidade (R_{RMS}) dos filmes depositados a partir dos pós de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo	66

Tabela 4.2 – Valores das percentagens atómicas dos elementos identificados através da análise de EDS do filme preparado a partir do pó de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ a $P=25$ W em substrato de quartzo	67
Tabela 4.3 – Valores da energia do hiato óptico para os filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo	70
Tabela 4.4 – Valores dos ângulos de contacto para os filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) a $P=25$ W em substrato de quartzo.....	70
Tabela 4.5 – Valores da espessura e da rugosidade (R_{RMS}) obtidos a partir das imagens de SEM e de AFM dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$), a $P=15$ W em substrato de quartzo	74
Tabela 4.6 – Valores das percentagens atómicas dos elementos identificados através da análise de EDS do filme preparado a partir do pó de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ a $P=15$ W em substrato de quartzo	75
Tabela 4.7 – Valores da energia do hiato óptico para os filmes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W em substrato de quartzo	77
Tabela 4.8 – Valores dos ângulos de contacto para os filmes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W em substrato de quartzo	78
Tabela 4.9 – Valores da percentagem de degradação ao fim de 4h de irradiação e da cinética das degradações fotocatalíticas, utilizando como fotocatalisadores os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25$ W)	86
Tabela 4.10 – Resumo dos resultados obtidos para os filmes preparados com $P=25$ W a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) e de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$) a $P=15$ W	94

Capítulo 1 – Introdução

Recentemente a preocupação com o meio ambiente tem vindo a aumentar, sendo necessário procurar alternativas de tratamento mais adequadas, tanto a nível económico, como ambiental. Grande parte das contaminações dos recursos de água é devida ao tratamento inadequado dos efluentes industriais. Os corantes são um dos maiores contaminantes das matrizes aquosas, pois são produzidos em larga escala e utilizados extensivamente em várias áreas da tecnologia, tais como indústria têxtil, do couro, da produção de papel, da tecnologia alimentar, transformadora, entre outras.^{1, 2} Como os corantes, em geral, apresentam elevada estabilidade à luz solar, resistência ao ataque microbiológico e à temperatura, a maioria não é degradada em instalações de tratamento de águas residuais. Estes tornam-se parte integrante dos efluentes industriais, não só devido ao grande volume de produção, mas também como resultado do seu carácter lento de biodegradação e descoloração.^{3, 4} A presença destes poluentes nas águas pode alterar a sua aparência, causando coloração visível ou alterando a sua clareza e podem causar sérios riscos para a saúde, devido à sua toxicidade.²

A pesquisa de tratamentos eficazes e práticos para degradar estes efluentes, e diminuir o seu impacto ambiental, tem vindo a atrair um crescente interesse dos investigadores, nos últimos anos.² Estudos realizados revelam que, os processos oxidativos avançados (AOPs) são promissores no tratamento de efluentes, uma vez que são eficazes na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, sendo possível uma degradação quase completa dos compostos.⁴

Nos AOPs há formação de espécies muito reactivas, os radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), que têm elevado poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes, de forma rápida e não-selectiva.⁵ Existem vários tipos de processos de produção do radical hidroxilo, tais como, oxidação química (ozono, peróxido de hidrogénio e reagente de Fenton), oxidação electroquímica, oxidação por fotólise, oxidação fotocatalítica e oxidação fotoelectrocatalítica.^{3, 4, 6-10}

A oxidação fotocatalítica e fotoelectrocatalítica são processos muito eficientes, apresentando óptimos resultados na degradação de compostos orgânicos, sendo económicos e “amigos do ambiente”.^{3, 11-16}

1.1 – Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea é a catálise de uma reacção fotoquímica que envolve a activação de um semiconductor por acção da luz solar ou artificial. A fotocatalise com semicondutores é um processo que permite a degradação de muitos poluentes orgânicos, quebrando as moléculas orgânicas, tendo como resultado a sua total mineralização na forma de dióxido de carbono e água.¹⁷

A fotocatalise heterogénea tem aplicações em tratamento de águas, purificação do ar, destruição de microorganismos, anti-embaciamento, auto-limpeza de superfícies e efeito desodorizante.^{13, 18, 19}

Do ponto de vista electrónico, os semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (VB) e uma banda de condução (CB) sendo a região entre as duas bandas, o hiato óptico (E_g).^{5, 17, 20}

O processo fotocatalítico dá-se pela irradiação do semiconductor (figura 1.1), onde há absorção de um fotão com energia igual ou superior à energia do hiato óptico ($h\nu \geq E_g$).

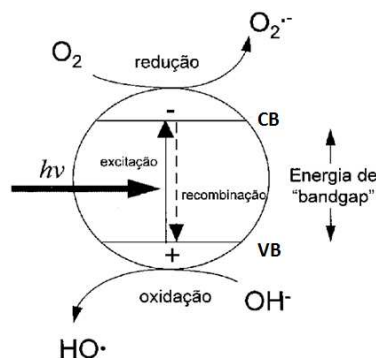
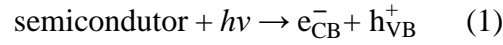


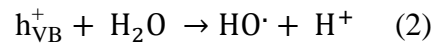
Figura 1.1 – Esquema de um semiconductor quando irradiado com energia $h\nu$.⁵

Forma-se um portador de carga do tipo par electrão-buraco (e^-/h^+), como consequência da absorção da energia por um electrão da banda de valência que transita para a banda

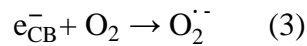
de condução (e_{CB}^-), sendo criado um buraco na banda de valência (h_{VB}^+), como representado na equação (1):^{2, 4, 5, 21}



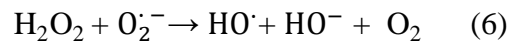
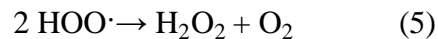
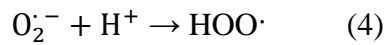
Os portadores de carga podem participar directamente em reacções redox à superfície do semicondutor e ainda formar radicais que participam activamente na degradação dos poluentes orgânicos.⁵ Estes são oxidados pelo buraco ou pelo radical hidroxilo ($HO\cdot$) formado através da reacção heterogénea entre o buraco foto-produzido e a água adsorvida à superfície do semicondutor, como se encontra representado na equação (2).²²



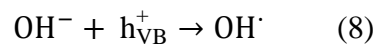
O electrão foto-transferido quando reage com o O_2 produz um anião radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), como apresentado na equação (3).⁴



Pode também ocorrer formação de mais radicais $HO\cdot$, segundo as equações de (4) a (6).²²



Os buracos na banda de valência (h_{VB}^+), têm um elevado poder oxidante que pode oxidar directamente os compostos orgânicos, ou reagir com os dadores de electrões (água ou iões hidroxilo) formando radicais hidroxilo, como apresentado nas equações (7) e (8).²²

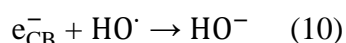
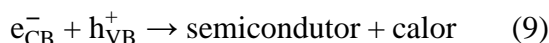


Estes radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) reagem com os poluentes orgânicos, levando à sua total mineralização.²²

1.2 – Fotoelectrocatálise

A oxidação fotoelectrocatalítica é a combinação das tecnologias electroquímicas e fotoquímicas.²³ Assim, o processo de fotocatalise pode ser mais eficiente quando se combina a aplicação de um potencial anódico constante ou de uma corrente constante com a radiação, uma vez que inibe a recombinação de cargas no semiconductor, aumentando assim o tempo de vida do par electrão/buraco (e^-/h^+).^{24, 25}

A recombinação dos electrões foto-transferidos para a banda de valência com os buracos que não reagiram (recombinação do par electrão/buraco) ou com os radicais hidroxilo adsorvidos (equações (9) e (10)), diminui a eficiência do processo fotocatalítico.^{2, 26} A combinação, das vantagens da fotocatalise com a electrocatálise, aumenta a eficiência dos processos de degradação de compostos orgânicos.^{23, 27}



A utilização de um fotocatalisador como fotoânodo, onde se pode aplicar um potencial constante ou uma de corrente constante sob irradiação de luz UV ou visível, cria um gradiente de potencial facilitando o processo de separação de cargas, isto é, pode aumentar, como se referiu, a eficiência do processo fotocatalítico, inibindo a recombinação de cargas no semiconductor.^{23, 27-31}

Nesta situação, os electrões fotoinduzidos são continuamente removidos do ânodo por um circuito eléctrico externo. Isto faz com que as reacções de (3) a (6), (9) e (10) sejam inibidas, favorecendo a produção de uma maior quantidade de buracos como representado na equação (1) e a formação de radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) como apresentado na equação (2). Desta forma promove-se um aumento da oxidação de compostos orgânicos, produzindo intermediários e os produtos finais, CO_2 e H_2O .⁴

No caso da fotocatalise, muitos materiais tem sido estudados e testados como catalisadores, tais como dióxido de titânio (TiO_2),^{32, 33} sulfureto de cádmio (CdS),³⁴ óxido de zinco (ZnO),³⁵ trióxido de tungsténio (WO_3),³⁶ entre outros. No entanto, o semiconductor mais utilizado e estudado é o TiO_2 devido às suas propriedades, isto é, não é tóxico, tem elevada fotossensibilidade e excelente estabilidade química. No entanto a energia necessária para a sua activação é superior a 3,2 eV (390 nm), o que limita a sua fotoactividade à radiação UV.^{5, 20, 33, 37-41}

Embora um certo número de óxidos metálicos seja capaz de decompor fotocataliticamente vários poluentes das matrizes aquosas, a maioria ocorre apenas sob irradiação com luz UV, o que significa que apenas 4% da luz solar pode ser utilizada eficientemente, perdendo-se a fracção de 43% correspondente à luz visível.^{3, 16, 37, 42, 43}

Para se utilizar a luz solar é necessário diminuir o hiato óptico dos semicondutores já existentes³⁸ ou procurar novos materiais com um hiato óptico menor, que tenham fotoactividade na gama do visível. Neste contexto, óxidos ternários com diferentes estruturas cristalinas, como por exemplo, perovskites (ABO_3) têm sido utilizados como fotocatalisadores.⁴⁴⁻⁴⁶

Os óxidos com estrutura do tipo perovskite, tem como fórmula geral ABO_3 , onde A é o maior dos dois catiões, normalmente um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara, e B é um metal de transição.^{47, 48} Estes óxidos têm sido estudados como fotocatalisadores nas últimas décadas, por oferecerem a possibilidade de adaptar a sua estrutura através de substituições catiónicas em qualquer das posições, A ou B, e também pela possibilidade de ajustar as suas propriedades ópticas e eléctricas.⁴⁹ Estes materiais apresentam uma elevada flexibilidade na sua composição, sendo possível alterar e melhorar as propriedades catalíticas.^{50, 51}

Compostos como LaNiO_3 , CeAlO_3 ,⁵² LnVO_3 ($\text{Ln}=\text{Ce, Pr, Nd}$),⁵³ SrFeO_3 ,⁵⁴ SrTiO_3 , NaTaO_3 , KNbO_3 ,⁵⁵ e LaMO_3 ($\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) e REFeO_3 ($\text{RE}=\text{Bi, Y, Sm, Eu, Gd, La}$) foram utilizados como semicondutores, por serem fotocataliticamente activos na degradação de vários corantes solúveis em água, utilizando radiação UV e

visível.⁵⁶⁻⁶⁰ Com particular relevância temos as perovskites do tipo ferrite de bismuto (BiFeO_3) que mostram um elevado potencial para aplicações fotocatalíticas, devido à energia do hiato óptico ($\sim 2,3\text{-}2,8\text{ eV}$)⁵⁷ e estabilidade química, o que faz com que o BiFeO_3 seja um fotocatalisador eficaz na região do UV e luz visível.⁶¹ Por outro lado, a perovskite do tipo ferrite de lantânio, LaFeO_3 , é outro potencial semiconductor para a fotocatalise na região do visível, devido à energia do hiato óptico ($2,07\text{-}2,11\text{ eV}$).^{58, 62, 63}

As perovskites apresentam elevada actividade fotocatalítica, devido não só à energia do hiato óptico, mas também como resultado de outros factores como a morfologia, a área superficial, as características associadas às lacunas cationicas e a deficiência em oxigénio.^{64, 65}

Grande parte dos reactores para tratamento de água utiliza fotocatalisadores em suspensão porque apresentam melhor actividade, devido à maior transferência de massa entre os contaminantes e o fotocatalisador. No entanto, os fotocatalisadores em pó têm como desvantagem a dificuldade em separar o semiconductor (fotocatalisador) no final da fotodegradação, sendo necessário a filtração da água tratada, para recuperar o semiconductor, o que torna o processo de tratamento mais demorado e dispendioso. A fim de implementar o processo à escala industrial, é necessário desenvolver alternativas para suportar as partículas em substratos. A utilização do fotocatalisador imobilizado na forma de filme tem como vantagens, a facilidade de manuseamento e não ser necessário a filtração. Ao eliminar esta operação unitária, possibilita-se que o processo de fotodegradação seja mais rápido e económico.^{17, 37, 66} Estudos recentes revelam que filmes de TiO_2 , preparados por pulverização catódica assistida por magnetron (DC-magnetron sputtering), apresentam resultados promissores na degradação de corantes orgânicos.³³

No caso da fotoelectrocatalise, os semicondutores mais estudados são o TiO_2 e o ZnO ,⁶⁷⁻⁶⁹ que são capazes de decompor fotoelectrocataliticamente vários poluentes orgânicos da água, embora, a maioria ocorra apenas sob irradiação com luz UV.^{23-25, 27, 29, 31, 67, 70-72}

Recentemente, têm sido estudados outros fotoelectrocatalisadores para a utilização da luz visível, tais como, TiO_2 dopado,⁷³ TaWO_6 ,⁷⁴ compósito TiO_2/WO_3 ⁷⁵ e perovskites do tipo KTaO_3 , BaTiO_3 e SrTiO_3 .⁷⁶ Outros estudos revelam que titanatos também com estrutura do tipo perovskite MTiO_3 ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , e Ba) e BaTiO_3 dopado com ferro apresentam elevada actividade fotoelectroquímica.^{77, 78} Estes resultados indicam que os óxidos com estrutura perovskite podem ser promissores para aplicação em sistemas de fotoelectrocatalise. Porém, quando preparados pelos métodos convencionais, estes eléctrodos apresentam baixa estabilidade mecânica. Assim, para ultrapassar esta desvantagem, podem utilizar-se outras técnicas de imobilização de nanomateriais em forma de filme, como por exemplo a técnica de pulverização catódica, obtendo-se filmes com elevada pureza e estabilidade mecânica, permitindo assim a sua reutilização.

Neste trabalho preparou-se, pela primeira vez, filmes pela técnica de pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron (*RF-magnetron sputtering*), em substratos de ITO e de quartzo, utilizando como alvos pós de manganites de cálcio $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), previamente sintetizados pelo método via citratos com auto-combustão,^{79, 80} para serem utilizados como fotoelectrocatalisadores e fotocatalisadores. O objectivo foi estudar o efeito da substituição parcial de Ca^{2+} por um ião trivalente (Ho^{3+} ou Sm^{3+}) nas propriedades catalíticas dos filmes na degradação do corante rodamina 6G (Rh6G).

Capítulo 2 - Procedimento Experimental

Neste capítulo são apresentados os detalhes relacionados com o desenvolvimento do trabalho experimental e uma breve descrição das condições e das técnicas de caracterização usadas.

Os filmes foram preparados pela técnica de pulverização catódica (*sputtering*) utilizando como alvo pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), previamente preparados através do método de auto-combustão utilizando ácido cítrico.⁷⁹⁻⁸²

Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de difracção de raios-X de pós (XRD), microscopia de força atómica (AFM), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e medições de ângulos de contacto (CA).

Para os filmes imobilizados em substrato de quartzo recorreu-se ainda à microscopia electrónica de transmissão (TEM) e para a determinação das energias do hiato óptico, à espectroscopia de reflectância difusa (DRS). Nos ensaios de fotocatalise as amostras recolhidas foram analisadas por espectroscopia de ultravioleta-vísivel (UV-vis) e a estabilidade dos catalisadores por difracção de raios-X de pós (XRD) e espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS).

A partir dos filmes imobilizados em substrato de ITO prepararam-se eléctrodos que foram também caracterizados electroquimicamente através da medição do potencial em circuito aberto (E_{oc}), da voltametria cíclica (CV) e da espectroscopia de impedância electroquímica (EIS).

2.1 – Preparação dos filmes por pulverização catódica (*sputtering*)

A técnica de pulverização catódica, ou *sputtering*, é uma das técnicas de deposição física a partir da fase vapor (PVD) muito usada na preparação de filmes. Esta técnica consiste, essencialmente, na pulverização de átomos ou agregados atômicos de um alvo, através do bombardeamento de iões altamente energéticos, formando um plasma gasoso electrizado. Os átomos da superfície do alvo são ejectados em todas as direcções, devido a colisões entre os átomos do alvo e os iões energéticos. As espécies pulverizadas condensam na superfície do substrato, por acção de um campo eléctrico, formando um filme fino.⁸³

A pulverização catódica ocorre numa câmara de deposição em vácuo, constituída por dois eléctrodos, o cátodo e o ânodo. No cátodo coloca-se o alvo (material a depositar) e o substrato é colocado no ânodo, onde se irá formar o filme fino. A câmara é cheia com um gás inerte, normalmente árgon. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eléctrodos, formando um plasma. Os iões de Ar^+ formados na descarga luminescente são acelerados para o cátodo e ejectam átomos ou agregados moleculares do alvo, que se vão depositar sobre os substratos. Quando são usados alvos isoladores ou pouco condutores utiliza-se a pulverização catódica com díodo RF,⁸³ que foi o caso deste trabalho.

Na pulverização catódica assistida por magnetron, há a introdução de magnetos por baixo do alvo, o que leva a um confinamento magnético do plasma, à vizinhança do cátodo.⁸⁴ A existência de um campo magnético diminui a probabilidade de ocorrer a dispersão dos electrões, e aumenta a probabilidade de colisões entre estes electrões e os átomos do gás, levando a um aumento da taxa de deposição e a uma redução da pressão de trabalho. Esta redução permite diminuir o número de colisões sofridas pelos átomos, ou agregados moleculares, na sua trajectória, obtendo-se deposições mais energéticas que levam à maior densidade, aderência e pureza dos filmes.⁸⁵

Neste trabalho, os filmes foram preparados, pela técnica de pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron (*RF-magnetron sputtering*) à temperatura

ambiente, a partir de alvos de pós com estrutura perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), previamente preparados pelo método via citratos com auto-combustão.^{79-81,}

⁸⁶ A preparação do alvo de *sputtering*, com um diâmetro de 25 mm, foi feita misturando o pó com acetona até formar uma pasta homogênea, que foi colocada no cátodo, tendo sido prensada e compactada até a acetona evaporar. O cátodo magnetrão com sistema de arrefecimento interno está instalado numa câmara de vácuo cilíndrica, à qual estão ligadas uma bomba rotatória e uma turbomolecular. As deposições foram realizadas em atmosfera de árgon com pureza de 99,999%, a uma pressão de 0,23 Pa e com um tempo de deposição de 80 min. Para a preparação dos filmes foi usada uma fonte de alimentação RF, Plasmaloc 2HF, usando uma potência aplicada de 25 W, uma frequência de 100 Hz e uma impedância de 600 Ω . Os filmes foram depositados em substratos de quartzo (25 mm \times 40 mm e 1 mm de espessura) e de ITO (20 mm \times 10 mm e 1 mm de espessura), colocados em paralelo e com uma distância de 20 mm ao alvo. Antes da deposição, para remover qualquer contaminação orgânica, os substratos foram limpos com acetona, isopropanol e água desionizada e foram secos com azoto comprimido. Os filmes obtidos por esta técnica são em geral amorfos, pelo que, de forma a promover o crescimento cristalino, foram submetidos a tratamento térmico ao ar, num forno tubular, durante 6 h a 800 °C.

Visto que para alguns filmes não se obteve a fase pretendida nas condições mencionadas anteriormente, baixou-se a potência aplicada para 15 W, mantendo as restantes condições de deposição, de forma a obter filmes com estrutura tipo perovskite.

2.2 - Técnicas de caracterização

2.2.1 – Difracção de raios-X de pós (XRD)

Os filmes foram caracterizados estruturalmente por difracção de raios-X de pós (XRD), de forma a confirmar a presença da fase cristalina desejada.

Os raios-X são radiação electromagnética de elevada energia (~100 eV–1 MeV), situando-se entre a radiação dos raios- γ e os ultra-violeta (UV) no espectro electromagnético.⁸⁷⁻⁹⁰

São obtidos pela interacção de um feixe externo de electrões com os electrões do átomo. Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra cristalina, os planos dos átomos desta amostra irão funcionar como espelhos, que farão com que o feixe seja reflectido. Esta reflexão ocorre porque o espaçamento entre os planos atómicos é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X.⁹¹ A lei de Bragg estabelece as direcções em que ocorre difracção. Esta lei relaciona o comprimento de onda (λ) do feixe, o ângulo de difracção (θ) e a distância entre cada família de planos atómicos da rede cristalina (distância interplanar (d)) através da equação (11):⁹²

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (11)$$

sendo n o número inteiro que exprime a ordem de difracção.

A forma do difractograma depende da estrutura cristalina do material, que é definida pelo tipo de rede, parâmetros de célula unitária e distribuição dos átomos/iões dentro da célula unitária. O número e a posição das reflexões, em termos de 2θ , dependem dos parâmetros de célula, tipo de rede e comprimento de onda utilizado na recolha dos dados, enquanto a intensidade dos picos depende do tipo de átomos presentes e da sua posição na célula unitária.⁹² A partir do difractograma podem obter-se parâmetros, como a posição, a intensidade, a largura a meia altura e as formas dos picos, que estão relacionados com a composição e estrutura do material.

A difracção de raios-X é uma técnica analítica não destrutiva e permite caracterizar estruturalmente materiais cristalinos por comparação com os dados das fichas

publicadas pelo JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data).

A determinação do tamanho médio de cristalite é feita aplicando a equação de Scherrer:^{92, 93}

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

onde D é o tamanho médio da cristalite, K uma constante que depende da forma da cristalite ($K=0,89$ para cristalites com forma esférica), λ o comprimento de onda da radiação incidente, θ o ângulo de difracção de Bragg do pico de maior intensidade, β a largura a meia altura do pico de maior intensidade definido por $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$ sendo β_m e β_s as larguras a meia altura dos picos de difracção da amostra e do padrão, respectivamente. O padrão é um composto altamente cristalino, como por exemplo o silício policristalino, que permite corrigir o alargamento do pico devido a factores instrumentais.⁹²

Os difractogramas de raios-X foram obtidos num difractómetro automático Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO ($\theta/2\theta$), equipado com um detector X'Celerator, com aquisição automática de dados através do *software X'Pert Data Collector*, versão 2.0b. Como radiação incidente utilizou-se a risca $K\alpha$ de uma ampola de cobre, operando com uma corrente de 30 mA e uma tensão de 40 kV.

Para o registo dos difractogramas, foi feito um varrimento contínuo dos ângulos de Bragg, para valores de 2θ , entre 10° e 90° , com um passo de $0,017^\circ$ (2θ) e um tempo de aquisição de 20 s/ passo.

Para estimar o tamanho médio das cristalites (D) usou-se os picos referentes aos três planos mais intensos da fase em análise (121), (040) e (123), previamente corrigidos do efeito da radiação $K\alpha_2$, e correspondentes aos valores de $2\theta \approx 33, 48$ e 60° , respectivamente.

2.2.2 – Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) é uma técnica que permite a caracterização morfológica dos materiais, obtendo-se um conhecimento detalhado das superfícies dos sólidos, a partir de imagens com alta resolução e ampliação. Quando a amostra é varrida por um feixe de electrões, ocorre uma interacção entre os electrões incidentes e os átomos da amostra, e são emitidos electrões (electrões retro-difundidos e electrões secundários).⁹⁴ É a partir destes electrões secundários que se obtém a imagem da superfície, pois estes electrões são ejectados direccionalmente em função da topografia da amostra e a intensidade da emissão depende da natureza química da amostra.⁹⁴ Para amostras não-condutoras é necessário a aplicação de uma fina camada de um material condutor sobre a amostra, que pode ser crómio ou ouro.

Um microscópio electrónico de varrimento associado a uma unidade de detecção de raios-X (EDS) torna possível a caracterização química da amostra em termos de composição e semi quantificação dos elementos presentes na superfície, com base na análise do espectro de emissão local de raios-X com energia característica.

A caracterização morfológica da superfície e da secção transversal dos filmes foi feita por microscopia electrónica de varrimento, utilizando um microscópio electrónico de varrimento FEG-SEM JEOL 7001F, acoplado a um detector de EDS de elementos leves, modelo INCA 250 da Oxford. Previamente à análise, os filmes foram revestidos com uma fina camada de crómio para tornar a superfície condutora.

A espessura dos filmes foi estimada a partir das imagens da secção transversal do filme, utilizando a equação (13), uma vez que o posicionamento da amostra tem uma inclinação de 20° em relação ao eixo de incidência do feixe de electrões.

$$\text{Espessura} = \frac{d_{\text{SEM}}}{\cos 20^\circ} \quad (13)$$

sendo d_{SEM} a espessura medida na imagem de SEM da secção transversal do filme.

2.2.3 - Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica (não destrutiva) importante na caracterização de superfícies de materiais à escala atômica. Mede as forças ou interações (interatômicas e de Van der Waals) entre uma ponta muito aguçada (sonda) e a superfície, sendo possível analisar a morfologia da superfície de amostras condutoras e isoladoras.^{95, 96}

A técnica de AFM baseia-se no varrimento de uma ponta muito aguçada (sonda) sobre a superfície de uma amostra através de um transdutor piezoelétrico, registrando-se um sinal em cada ponto da área analisada que resulta da interação estabelecida entre a sonda e a amostra. A sonda é sensível a pequenas variações das forças resultantes desta interação.⁹⁵ Na maioria das situações, o sinal medido é convertido na distância entre a sonda e a amostra em cada ponto, obtendo-se informação topográfica da superfície analisada.⁹⁷ As forças podem ser atractivas ou repulsivas e dependem da distância entre a sonda e a amostra. A detecção óptica é realizada por meio de um detector, fotodíodo, que através de pequenas deslocações (sensível a deslocamentos inferiores a 0,1 nm) permite obter informação sobre a topografia da superfície da amostra.⁹⁶

Existem três modos de funcionamento em AFM, modo de contacto, modo intermitente (*tapping*) e modo de não-contacto, que diferem no tipo de forças envolvidas. Neste trabalho foi utilizado o modo de contacto, que consiste no contacto permanente entre a sonda e a amostra, permitindo medir forças interatômicas repulsivas, o que conduz à obtenção de imagens de elevada resolução em superfícies lisas e com alguma rigidez.⁹⁸

Esta técnica permite obter imagens tridimensionais com informação topográfica das áreas analisadas da amostra e estimar a rugosidade através do parâmetro de R_{RMS} (*Root Mean Square*) dado pela equação (14):

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2} \quad (14)$$

sendo N o número de pontos analisados e Z_i a distância do ponto i ao nível médio superficial.

A caracterização detalhada da superfície dos filmes foi feita, utilizando um AFM Explorer Topometrix TMX 2000 (Veeco Instruments) em modo de contacto. As imagens foram obtidas com 400 x 400 pixels de resolução e com uma área de 1 μm x 1 μm . A morfologia da superfície dos filmes foi caracterizada pela rugosidade dada pela raiz média quadrada (R_{RMS}), que foi calculada pelo *software Gwyddion*.

2.2.4 – Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

A microscopia electrónica de transmissão (TEM) é uma técnica que permite analisar o tamanho, a forma e o arranjo de partículas que constituem a amostra até à escala dos diâmetros atômicos, incluindo o arranjo atômico (organização e defeitos). Esta técnica acoplada à emissão de raios-X (EDS), permite a análise da composição da amostra.

Na microscopia electrónica de transmissão, as imagens de TEM obtêm-se a partir do feixe que é transmitido através da amostra. As zonas escuras (mais densas) e claras (menos densas) da imagem obtida correspondem a partes da amostra através das quais foram transmitidas maior e menor quantidade de electrões, respectivamente.

Os electrões transmitidos, obedecem à lei de Bragg, sendo difractados de acordo com: $\lambda = 2d \sin\theta$. O ângulo de difracção (θ) depende da distância interatômica (d), ou seja, da natureza dos átomos na amostra, pelo que os electrões difractados segundo o mesmo ângulo podem ser usados para formar padrões de pontos, onde cada ponto corresponde a uma distância interatômica específica (um plano de difracção) obtendo-se informação acerca da orientação, arranjos atômicos e fases presentes na amostra.

A caracterização morfológica dos filmes foi feita por TEM, utilizando um microscópio electrónico de transmissão JEOL 200CX a 300 kV.

2.2.5 – Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS), é uma técnica utilizada para analisar as propriedades ópticas dos materiais, sob a forma de pós, filmes, partículas muito finas ou superfícies rugosas.

Quando um feixe de radiação incide numa superfície, pode ser reflectido apenas numa direcção, tratando-se de reflexão especular, ou em várias direcções e neste caso trata-se de reflectância difusa.⁹⁹

Os espectrofotómetros que permitem este tipo de espectroscopia, contêm uma fonte de radiação monocromática de comprimento de onda variável que emite um feixe que vai incidir na amostra a analisar. A radiação difusa reflectida pela amostra é captada por uma esfera integradora, que a faz convergir num detector (fotomultiplicador), sendo o sinal processado por *software*. Obtém-se assim espectros de reflectância (**R**) em função do comprimento de onda da radiação incidente (λ).

Através dos espectros de reflectância difusa, é possível determinar a energia do hiato óptico de materiais. Sabendo os valores de reflectância em função do comprimento de onda, calcula-se o valor da função de Kubelka-Munk, através da equação (15):

$$F_{KM}(\mathbf{R}) = \frac{(1-\mathbf{R})^2}{2\mathbf{R}} = \frac{K}{S} \quad (15)$$

sendo **R** a reflectância, **K** o coeficiente de absorção e **S** o coeficiente de dispersão. Como a função de Kubelka-Munk (F_{KM}) é proporcional a **K**, as energias do hiato óptico podem ser deduzidas através de um gráfico da função $f_{KM} = (F_{KM} h\nu)^2$ versus $h\nu$, onde h é a constante de Plank, ν a frequência da radiação e $h\nu$ a energia do fotão incidente. Extrapolando para zero a parte linear da curva, retira-se o valor da energia do hiato óptico.^{16, 100-102}

Os espectros de reflectância difusa dos filmes foram obtidos usando o espectrofotómetro de UV-vis Shimadzu UV-2600PC equipado com uma esfera integradora ISR 2600 plus na gama 200-1000 nm, utilizando sulfato de bário (BaSO_4) como padrão de reflectância. Os dados foram adquiridos, através do programa UV Probe 2.42.

2.2.6 – Ângulos de contacto (CA)

A medição dos ângulos de contacto (CA), é uma técnica usada para caracterizar a interface formada pelo contacto de duas fases imiscíveis, e permite avaliar o carácter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície dos materiais, isto é a sua molhabilidade.¹⁰³ Existem vários métodos para a determinação de CA, sendo o mais simples e utilizado neste trabalho, o método da gota sésil ou estática. Este método consiste na adição de uma gota de líquido sobre a superfície do sólido, colocado na horizontal, determinando-se directamente o ângulo de contacto entre as duas fases. O ângulo de contacto é definido geometricamente como o ângulo formado por um líquido na zona em que coexistem o sólido, o líquido e o vapor.

Para ângulos de contacto inferiores a 90° o líquido tende a espalhar-se pela superfície, molhando-a, logo apresenta um carácter hidrofílico (maior molhabilidade). Para ângulos de contacto superiores a 90° a superfície não consegue ser molhada pela água (pois há pouco contacto entre o líquido e a superfície), apresentando neste caso um carácter hidrofóbico (menor molhabilidade).¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ O ângulo de contacto depende da textura/rugosidade da superfície. Segundo Wenzel, para uma superfície hidrofílica, um aumento na rugosidade, resulta numa diminuição do ângulo de contacto, devido ao facto de gota de água encher a totalidade da área sob a gota.^{104, 108}

O estudo da molhabilidade dos filmes foi avaliado pela medição dos CA, à temperatura ambiente, utilizando um goniómetro de ângulos de contacto comercial (NRL Contact Angle Goniometer, Model 100-00). Para cada filme o CA, ângulo formado entre o sólido e a tangente à superfície da gota de água, foi medido, pelo menos, em 4 locais diferentes (figura 2.1), tendo-se calculado a média desses valores.



Figura 2.1 – Medida de ângulos de contacto de um filme de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) utilizando um goniómetro.

2.2.7 – Caracterização electroquímica

Para o estudo electroquímico foram preparados eléctrodos a partir dos filmes depositados em substratos ITO. O contacto eléctrico foi feito colando um fio de cobre à superfície do filme de ITO usando cola de prata (CircuitWork), e isolando a ligação com uma cola epóxi (Araldite) e verniz, para que o electrólito entre apenas em contacto com o filme de óxido. Para cada composição foram preparados três eléctrodos.

A caracterização electroquímica envolve, medidas de potencial em circuito aberto, E_{oc} , voltametria cíclica, CV e espectroscopia de impedância electroquímica, EIS.

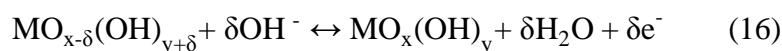
2.2.7.1 – Potencial em circuito aberto (E_{oc})

O potencial em circuito aberto (E_{oc}) é o valor do potencial de equilíbrio quando a corrente que atravessa o sistema é igual a zero. Este parâmetro é muito importante para conhecer as espécies electroactivas presentes no material e os respectivos estados de oxidação. O E_{oc} é resultado, dos vários equilíbrios estabelecidos entre as espécies presentes na superfície do eléctrodo e na solução,¹⁰⁹ dos equilíbrios superficiais ácido-base e dos equilíbrios redox,¹¹⁰ que podem fornecer informações sobre o estado da superfície do eléctrodo.¹¹¹ Conhecendo as diferentes espécies que constituem o óxido e os possíveis equilíbrios presentes, podem-se calcular os potenciais termodinâmicos, recorrendo ao atlas de Pourbaix,¹¹² e compará-los com o E_{oc} para identificar os equilíbrios dominantes à superfície do eléctrodo.

2.2.7.2 – Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica é uma técnica electroanalítica para o estudo de espécies electroactivas.¹¹³ Consiste na aplicação de um potencial (que varia continuamente com o tempo) ao eléctrodo de trabalho, através de um potenciostato que controla o potencial deste eléctrodo em relação a um eléctrodo de referência, levando à oxidação ou redução de espécies electroactivas no eléctrodo e/ou na solução.^{109, 114} Esta variação contínua de potencial provoca variações de corrente (medidas entre os eléctrodos de trabalho e secundário) que são registadas em função do potencial aplicado, obtendo-se o voltamograma do sistema. Através deste voltamograma, é possível retirar informações qualitativas e/ou quantitativas sobre as espécies presentes na solução. As variações de corrente observadas devem-se tanto a reacções de transferência de carga (correntes faradaicas), como de acumulação de carga na interface eléctrodo/solução (correntes não faradaicas ou capacitivas). Assim esta técnica, dá informação sobre o comportamento electroquímico do eléctrodo dentro da gama de potencial estudado,¹⁰⁹ é útil na determinação de área superficial de eléctrodos sólidos e na obtenção de informação sobre as propriedades da superfície dos eléctrodos.

Os voltamogramas podem ser registados em meio ácido, básico ou neutro, dependendo do eléctrodo. Normalmente, são registados em zonas do potencial onde não existe uma modificação permanente do eléctrodo, e onde o solvente não se decompõe electroquimicamente. No entanto, o meio básico é mais usado para eléctrodos de óxidos, pois a corrente obtida é unicamente devido a reacções de oxidação-redução de sítios da superfície com a troca predominante de iões OH⁻ entre a superfície do óxido e a solução, de acordo com a equação (16):¹¹⁵



Esta técnica permite determinar o par ou pares redox envolvidos nas trocas electroquímicas, verificar as propriedades da superfície dos eléctrodos e a sua estabilidade electroquímica, investigar o comportamento capacitivo dos materiais e estimar a área superficial electroquimicamente activa do eléctrodo, através do cálculo

do factor de rugosidade (R_f). A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos, retiram-se parâmetros importantes dos processos que ocorrem à superfície do eléctrodo, tais como, o potencial formal do par redox (E°), a separação dos picos anódico e catódico (ΔE_p) e a razão entre as correntes de pico anódico e catódico (i_{pa}/i_{pc}). É possível determinar o par redox responsável pela transferência electrónica na superfície do eléctrodo, através do valor de E° , utilizando a equação (17):

$$E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (17)$$

onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente.

O valor da separação dos picos anódico e catódico (ΔE_p) dá informação sobre a reversibilidade do processo (reações faradaicas que ocorrem na interface do eléctrodo). Quanto menor o valor de ΔE_p mais reversível é o processo, quando ocorre transferência de apenas um electrão, o $\Delta E_p = 0,059$ V, como se observa na equação (18):¹¹⁶

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059 \text{ V}}{n} \quad (18)$$

sendo n o número de electrões trocados.

Para obter informação sobre a área superficial electroquimicamente activa dos eléctrodos e a sua morfologia, faz-se o cálculo do valor da capacidade da dupla camada (C_{dl}). Este é possível fazendo um estudo de voltamogramas cíclicos numa região onde não há transferência de carga, ou seja, as densidades de corrente observadas são apenas devido à acumulação de carga na dupla camada do eléctrodo.

Segundo o modelo de Helmholtz, assumindo que a interface se assemelha a um condensador de placas paralelas, a capacidade da dupla camada é dada pela equação (19):¹¹⁷

$$C_{dl} = \frac{dq}{dE} = \frac{di}{dv} \quad (19)$$

sendo dq e dE as variações de carga e potencial, respectivamente, di a variação de intensidade de corrente de carga e dv a variação da velocidade de varrimento.

Para determinar experimentalmente a capacidade da dupla camada, escolhe-se uma gama de potencial adequada e registam-se os voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento. Representam-se as correntes capacitivas (i_{Cdl}) em função da velocidade de varrimento (v), obtendo-se uma recta, cujo declive dá o valor da capacidade da dupla camada (C_{dl}). Como a acumulação de carga na interface do eléctrodo está relacionada com a área superficial electroquimicamente activa, a partir do valor de C_{dl} é possível estimar a área superficial dos eléctrodos, através do cálculo do factor de rugosidade (R_f), usando a equação (20):¹¹⁸

$$R_f = \frac{C_{dl}}{60 \mu F cm^{-2}} \quad (20)$$

sendo $60 \mu F cm^{-2}$ o valor de referência para a dupla camada de um óxido de superfície lisa.¹¹⁸

Com o valor de R_f é possível relacionar a área real electroquimicamente activa e a área geométrica do eléctrodo.

Os ensaios electroquímicos foram realizados à temperatura ambiente e sem agitação, utilizando uma célula de vidro convencional de três compartimentos e como electrólito KOH 1 mol L^{-1} (Sigma-Aldrich), preparada com água Millipore Milli Q. O eléctrodo de referência utilizado foi o Hg/HgO / 1 mol L^{-1} (0,098 V vs SHE) Radiometer e, como eléctrodo secundário, usou-se uma barra de grafite. O eléctrodo de referência foi colocado o mais perto possível do eléctrodo de trabalho, através de um capilar de Luggin, com o objectivo de minimizar a resistência da solução (queda óhmica) entre estes dois eléctrodos.

Antes dos ensaios electroquímicos, procedeu-se ao desarejamento da solução com azoto, durante 30 min. Os eléctrodos foram lavados com água Millipore Milli Q, antes e após os mesmos ensaios.

Para a medição do potencial em circuito aberto foi utilizado um multímetro Black Star modelo 3225 Multimeter, efectuando-se leituras em intervalos de tempo regulares, até à estabilização do valor de potencial.

Nos ensaios voltamétricos, foi usado um potenciostato fabricado na Universidade de Southampton, um gerador de onda modelo PPRI Hi-Tek Instruments England e um registador PRO1 marca Kipp Zonen. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados na gama de potencial entre -350 mV e $+500$ mV, com uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} . A gama de potencial escolhida para o estudo na região das correntes capacitivas foi entre -50 mV a $+100$ mV, utilizando-se velocidades de varrimento que variam entre 1 e 25 mV s^{-1} .

2.2.7.3 – Espectroscopia de impedância electroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), é uma técnica muito útil para a caracterização de sistemas electroquímicos, pois permite a análise dos processos de eléctrodo em relação a diferentes contribuições, como por exemplo, de difusão, de cinética e efeito da dupla camada.¹⁰⁹

A utilização da técnica de EIS, baseia-se no facto dos processos de eléctrodo poderem ser analisados através de um circuito eléctrico equivalente, formado por um conjunto de resistências, condensadores, indutores, entre outros.¹¹⁹ A técnica aplica um pequeno sinal sinusoidal com diferentes frequências, a um dado sistema, permitindo deduzir os processos de eléctrodo através da análise da resposta, constituindo no conjunto o chamado espectro de impedância.¹⁰⁹

Quando o sinal aplicado é um potencial sinusoidal, mede-se a corrente eléctrica de resposta a essa perturbação, de acordo com o apresentado nas equações (21) e (22):¹²⁰

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (21)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (22)$$

onde E_0 é a amplitude máxima do sinal, ω a frequência angular, I_0 a amplitude do sinal de resposta e Φ o desfasamento em relação ao sinal da perturbação.

Assim a impedância (Z) do sistema é representada pela equação (23):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} \quad (23)$$

Os resultados obtidos nos ensaios de EIS para as diferentes frequências, normalmente entre 10^{-4} e 10^5 Hz, são representados no diagrama de Bode e no diagrama de impedância no plano complexo. No diagrama de Bode são representados os valores do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de defasamento (Φ) em função do logaritmo da frequência ($\log \omega$). No diagrama de impedância no plano complexo representa-se a componente imaginária, Z'' (no eixo dos yy representa-se por $-Z''$), em função da componente real, Z' .^{109, 121} A componente imaginária corresponde à fracção que abrange o defasamento da resposta, enquanto que a componente real corresponde a fracção da resposta em fase com o sinal imposto.

A interpretação dos resultados obtidos por impedância electroquímica é feita aplicando modelos de circuitos eléctricos equivalentes, que descrevem o comportamento do sistema.^{122, 123} Os processos electroquímicos são representados por modelos constituídos por elementos simples de um circuito eléctrico convencional, tais como, resistências, condensadores e indutores.

A resistência (R) relaciona-se com o potencial e a corrente, como representado na equação (24):

$$R = \frac{E_0}{I_0} \quad (24)$$

Esta apresenta uma impedância que não depende da frequência e tem apenas uma componente real, ou seja, a perturbação e a resposta estão em fase, sendo $Z_R = R$.¹²⁴

A representação da impedância da resistência (Z_R), no diagrama de impedância no plano complexo, corresponde a um ponto no eixo real (a uma distância R da origem) e no diagrama de Bode a uma linha horizontal independente da frequência e para o ângulo de fase igual a zero.¹²⁴

Os processos electroquímicos que podem ser traduzidos por uma resistência são, a resistência de uma solução, a resistência à polarização, a resistência à transferência de carga e a resistência de um revestimento ou de uma camada de óxido.

Para o condensador (C), onde $q=CE$, a impedância varia inversamente com a frequência da perturbação, como representado na equação (25):

$$Z_C = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{CE_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (25)$$

Este elemento apresenta apenas componente imaginária ($Z' = 0$), com um desfasamento de -90° entre a perturbação e a resposta. A representação da impedância do condensador (Z_C), no diagrama de impedância no plano complexo, corresponde a pontos ao longo do eixo imaginário inversamente proporcionais à frequência.^{121, 124} No diagrama de Bode obtém-se uma recta de declive -1 para o $\log|Z|$ e uma recta horizontal para o ângulo de fase igual a -90° .¹²⁴

Os processos electroquímicos, traduzidos por condensadores, são processos como o efeito da dupla camada na interface metal/solução, das camadas de óxidos com comportamento dieléctrico e outros efeitos que possam provocar acumulação de carga.

Para interpretar os resultados obtidos por EIS, deve fazer-se um ajuste global do sistema electroquímico usado o modelo do circuito eléctrico equivalente, ou circuito equivalente.

Num caso simples, a impedância do sistema pode ser caracterizada pela resistência da solução, a capacidade da dupla camada e a resistência à transferência de carga, na figura 2.2 está representado o diagrama no plano complexo e o circuito equivalente.

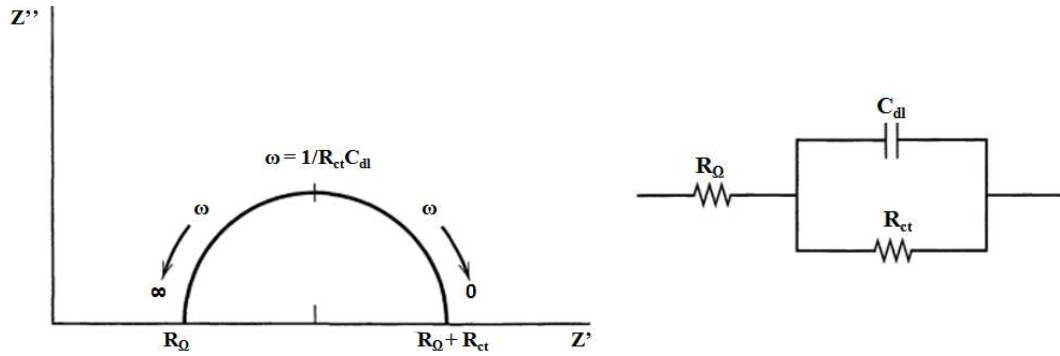


Figura 2.2 – Diagrama de impedância no plano complexo e circuito equivalente. ¹¹⁷

A resistência da solução, R_s , (ou a resistência óhmica, R_Ω) engloba para além desta resistência, a resistência dos fios eléctricos e a resistência interna dos eléctrodos. A capacidade da dupla camada, C_{dl} , forma-se devido à separação das cargas nos dois lados da interface eléctrodo/electrólito e comporta-se como um condensador de placas paralelas. A resistência de transferência de carga, R_{ct} , representa a resistência de oxidação ou redução de uma espécie química.

Na prática a maioria dos sistemas electroquímicos não pode ser representada por circuitos tão simples, devido a efeitos de difusão, adsorção, efeitos superficiais como a rugosidade, a porosidade ou a variação de composição, entre outros. ¹²⁵⁻¹²⁷

Para sistemas electroquímicos mais complexos, são também necessários circuitos equivalentes mais complexos. Assim, existem elementos próprios que traduzem melhor determinadas características dos sistemas electroquímicos. Um exemplo é o elemento de fase constante (CPE). A impedância do elemento de fase constante (Z_{CPE}) é dada pela equação (26): ^{128, 129}

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (26)$$

onde T é uma constante, ω é a frequência angular do sinal em corrente alterna imposto e ϕ é o expoente do elemento CPE (j é a notação complexa). O valor do expoente ϕ varia entre 0 e 1. Quando este expoente é próximo de 1, o elemento CPE tem um comportamento semelhante a um condensador.

Num circuito, como o representado na figura 2.2, em que o condensador é substituído por um *CPE*, a capacidade associada a este elemento de fase constante, pode ser calculada, utilizando a equação (27):^{128, 129}

$$T = C^{\phi} (R_1^{-1} + R_2^{-1})^{1-\phi} \quad (27)$$

onde R_1 é a resistência em série com o *CPE* e R_2 é a resistência em paralelo com o mesmo *CPE*.

A existência de um *CPE* em vez de um condensador está relacionada precisamente com um comportamento distributivo da resposta, relacionado com as heterogeneidades da superfície em análise, incluindo variações de composição, rugosidade ou porosidade.

Para o estudo de impedância electroquímica, utilizou-se uma célula de vidro convencional e o electrólito utilizado nos ensaios foi KOH 1 mol L⁻¹. Como contra-eléctrodo utilizaram-se dois eléctrodos de platina e como eléctrodo de referência Ag/AgCl (sat. KCl) (0,197 V vs SHE).

Antes do estudo desarejou-se com azoto durante 30 min. As medições de impedância electroquímica foram feitas utilizando uma interface electroquímica Solartron 1286 e um analisador de frequência Solartron 1250, o *software* utilizado foi o *Zplot*. Os espectros foram produzidos num modo potenciostático, sobrepondo uma tensão sinusoidal de 10 mV na gama de frequência de 65000 a 0,003 Hz, com uma amplitude de 10 mV e na gama de potencial entre +0,350 V e -0,350 V vs Ag/AgCl (que corresponde a +0,450 e -0,250 V vs Hg/HgO). Os espectros obtidos foram analisados recorrendo ao *software* *Zview*. Este programa faz o ajuste do modelo através de um método de mínimos quadrados não linear. A qualidade do ajuste é avaliada através da percentagem de erro determinada para cada elemento e pelo parâmetro de ajuste χ^2 .

2.2.8 – Espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS)

A espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa com transformada de Fourier é uma técnica importante na caracterização de superfícies de amostras sólidas. Esta técnica tem a vantagem de ser rápida e não destrutiva, pois as amostras podem ser analisadas directamente, não sendo necessária preparação prévia,¹³⁰ permitindo analisar a natureza de espécies presentes e a adsorção de moléculas, na superfície da amostra.

A região de infravermelho do espectro electromagnético abrange a radiação com os números de onda compreendidos entre 12800 a 10 cm^{-1} . Este espectro é dividido em três regiões, infravermelho longínquo (200-10 cm^{-1}), médio (4000-200 cm^{-1}) e próximo (12800-4000 cm^{-1}).¹³¹ A região frequentemente usada está entre 4000 a 400 cm^{-1} ,⁹⁹ e é nesta região intermédia do espectro que se aplica a espectroscopia de reflectância difusa.

O espectro de infravermelho (IR) obtém-se a partir de diferentes modos de vibração e rotação das moléculas. A radiação com comprimentos de onda superiores a 25 μm é suficientemente energética para causar alterações na energia vibracional das moléculas, e esta é acompanhada pela alteração nos níveis de energia rotacional.¹³² A energia da radiação tem que coincidir com a diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental da molécula e a vibração deve originar uma modificação no momento dipolar das espécies envolvidas, para que ocorra absorção da radiação infravermelha. Esta é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula.¹³³

Quando uma amostra é irradiada, a luz é absorvida selectivamente de acordo com a frequência específica de vibração (níveis vibracionais) das moléculas constituintes da amostra. O que faz com que compostos com grupos funcionais idênticos apresentem bandas de absorção características no espectro de IR.

Quando a radiação IR incide na superfície de uma amostra sólida, podem ocorrer dois tipos de reflexões, isto é, reflectância especular, que reflecte directamente a partir da superfície e com o mesmo ângulo que o de incidência, e reflectância difusa, que penetra

no interior da amostra e reflecte em várias direcções.⁹⁹ As medidas absolutas da reflectância dependem, por exemplo, das condições experimentais, do ângulo de incidência e de reflexão, espessura e estado da superfície da amostra.

Ao longo dos ensaios de degradação para avaliar a estabilidade dos filmes e a possibilidade de ocorrer adsorção do corante (ou produtos secundários), registaram-se espectros de DRIFTS utilizando o aparelho Nicolet 6700 FT-IR acoplado a um acessório de reflectância difusa (*Smart Diffuse Reflectance Accessory*), na região de 400 a 4000 cm⁻¹. Utilizou-se uma placa de ouro para fazer o background e a aquisição dos dados foi feita através do programa OMNIC.

2.2.9 - Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)

A espectroscopia de UV-vis utiliza luz com comprimentos de onda na região do visível, entre 400-800 nm, e ultra-violeta, entre 200-400 nm. Nesta região, as moléculas sofrem transições electrónicas moleculares, pelo que é possível estudar a absorção da luz por parte das moléculas em solução.

Recorrendo a esta técnica é possível determinar a concentração de substâncias, em solução que absorvem radiação num determinado comprimento de onda, utilizando a lei Lambert-Beer (equação (28)):¹³¹

$$A = \varepsilon c l \quad (28)$$

sendo A a absorvância medida, ε a absortividade molar (L mol⁻¹ cm⁻¹) que varia de substância para substância, c a concentração da substância (mol L⁻¹) e l o percurso óptico percorrido pela radiação na amostra (cm).¹³¹

A espectroscopia de UV-vis é uma técnica normalmente utilizada para analisar o processo de descoloração de corantes orgânicos, uma vez que a maioria destes compostos absorve na região do ultravioleta visível. Através de um espectro de absorção, é possível verificar o número de bandas de absorção correspondentes aos

grupos estruturais do composto, uma vez que estes compostos absorvem radiação a diferentes comprimentos de onda.

Assim, através das concentrações iniciais e finais das espécies em solução, é possível calcular a percentagem de degradação, utilizando a equação (29):

$$\text{Eficiência fotocatalítica} = \frac{c_i - c}{c_i} \times 100 \quad (29)$$

onde c_i e c são as concentrações de corante, inicial e após fotoirradiação, respectivamente.

Estas concentrações de corante correspondem ao seu valor de absorvância medido ao comprimento de onda a que se dá absorvância máxima na banda característica do corante.

A análise da cinética das degradações fotocatalíticas dos corantes pode ser estudada recorrendo também à espectroscopia de UV-vis. O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH) é o modelo convencionalmente usado para descrever a cinética da degradação fotocatalítica de corantes.¹³⁴ A expressão que descreve a velocidade de reacção em função da concentração de corante pode ser escrita como:

$$r = \frac{K_r K_a c}{1 + K_a c} \quad (30)$$

onde r é a velocidade de reacção, K_r é a constante de velocidade de reacção, K_a é a constante de equilíbrio e c é a concentração do corante.¹³⁴

Quando a concentração inicial do corante é pequena (milimolar, isto é, quando $K_a c \ll 1$), esta equação pode ser aproximada a um processo de primeira ordem, cuja velocidade é dada por:

$$r = K_a c \quad (31)$$

onde K_a é uma pseudo-constante de velocidade de reacção de primeira ordem que descreve a velocidade da reacção.¹³⁴

A concentração de corante em solução aquosa tende a diminuir exponencialmente com o tempo de irradiação, pelo que a descoloração fotocatalítica do corante pode ser descrita pelo modelo cinético de primeira ordem, utilizando a seguinte equação (32):¹³⁴

$$\ln \frac{c_i}{c} = K_a t \quad (32)$$

sendo $\ln(c_i/c)$ do corante proporcional ao $\ln(A_i/A)$, representa-se graficamente $\ln(A_i/A)$ vs t (tempo) e obtém-se a constante de velocidade da reacção de degradação do corante.

Para monitorizar os ensaios de descoloração utilizou-se o espectrofotómetro de UV-vis Shimadzu UV-2600PC na gama 650 a 200 nm, e uma velocidade de varrimento de 400 nm/min. A aquisição dos dados foi feita através do programa UV Probe 2.42.

2.3 – Ensaios de fotodegradação

Para os ensaios de fotodegradação usando radiação do visível foi utilizado um reaktor de vidro com uma camisa de arrefecimento de quartzo da Ace Glass, onde se introduziu uma lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W da Hanovia, ligada a uma fonte de alimentação com a mesma potência. Esta lâmpada irradia energia nas regiões do ultravioleta e do visível, numa distribuição da energia de 40–48% no UV e 40–43% no visível do espectro electromagnético.³³ Colocou-se um filtro de vidro na lâmpada, para remover a radiação inferior a 400 nm, de modo a garantir que os ensaios de degradação sejam realizados na gama da radiação visível. Foi utilizado um banho de refrigeração JULABO para controlo da temperatura, uma placa de agitação Selecta Agimatic-N, e uma bomba peristáltica Watson–Marlow 403 U/L2 para recolher as amostras. Na figura 2.3 representa-se esquematicamente o reaktor fotocatalítico utilizado nos ensaios. Foram preparadas soluções, utilizando rodamina 6G de grau de pureza p.a. (Aldrich e Fluka) e água Millipore Milli Q.

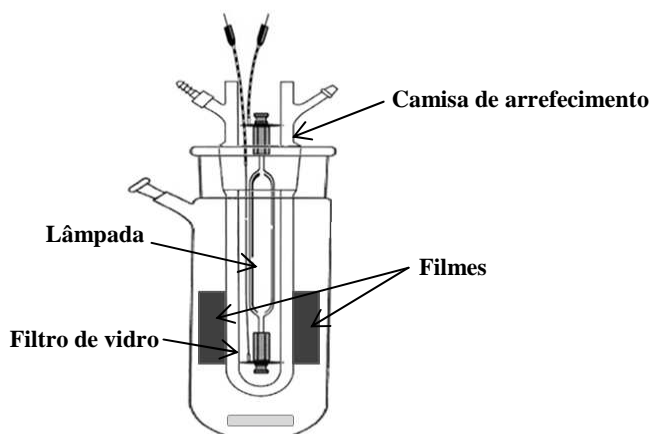


Figura 2.3 – Representação esquemática do reator utilizado nos ensaios de fotodegradação catalítica.

Em cada ensaio de fotodegradação usaram-se dois filmes, depositados em substrato de quartzo, de área geométrica idêntica, igual a $9,75 \text{ cm}^2$ (obtendo-se uma área total de $19,5 \text{ cm}^2$) e 175 mL de uma solução aquosa de 5 ppm de rodamina 6G, mantendo a solução sob agitação. Deixou-se 1 hora no escuro para permitir que fosse atingido o equilíbrio de adsorção do corante ao filme. Seguidamente retirou-se uma amostra (tempo 0 min), ligou-se a fonte de irradiação e recolheram-se amostras a diferentes tempos. O ensaio decorreu até a solução estar completamente incolor. Este procedimento foi repetido para todos os filmes estudados. Nos ensaios de reutilização dos catalisadores, registou-se o tempo a que a solução ficou incolor e utilizou-se esse valor de tempo como referência para parar os ensaios de degradação sucessivos.

Para termos de comparação, realizou-se um ensaio de fotodegradação do corante Rh6G sem catalisador, fotólise, em que a degradação é apenas feita pela acção da luz.

As amostras recolhidas foram analisadas por espectroscopia de UV-vis e os filmes, depois de cada ensaio, foram analisados por XRD, DRIFTS e SEM.

Capítulo 3 – Filmes depositados a $P=25$ W em substrato de ITO a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$)

3.1 – Caracterização estrutural e morfológica

A figura 3.1 apresenta os difractogramas de raios-X dos filmes preparados, a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), em substrato de ITO.

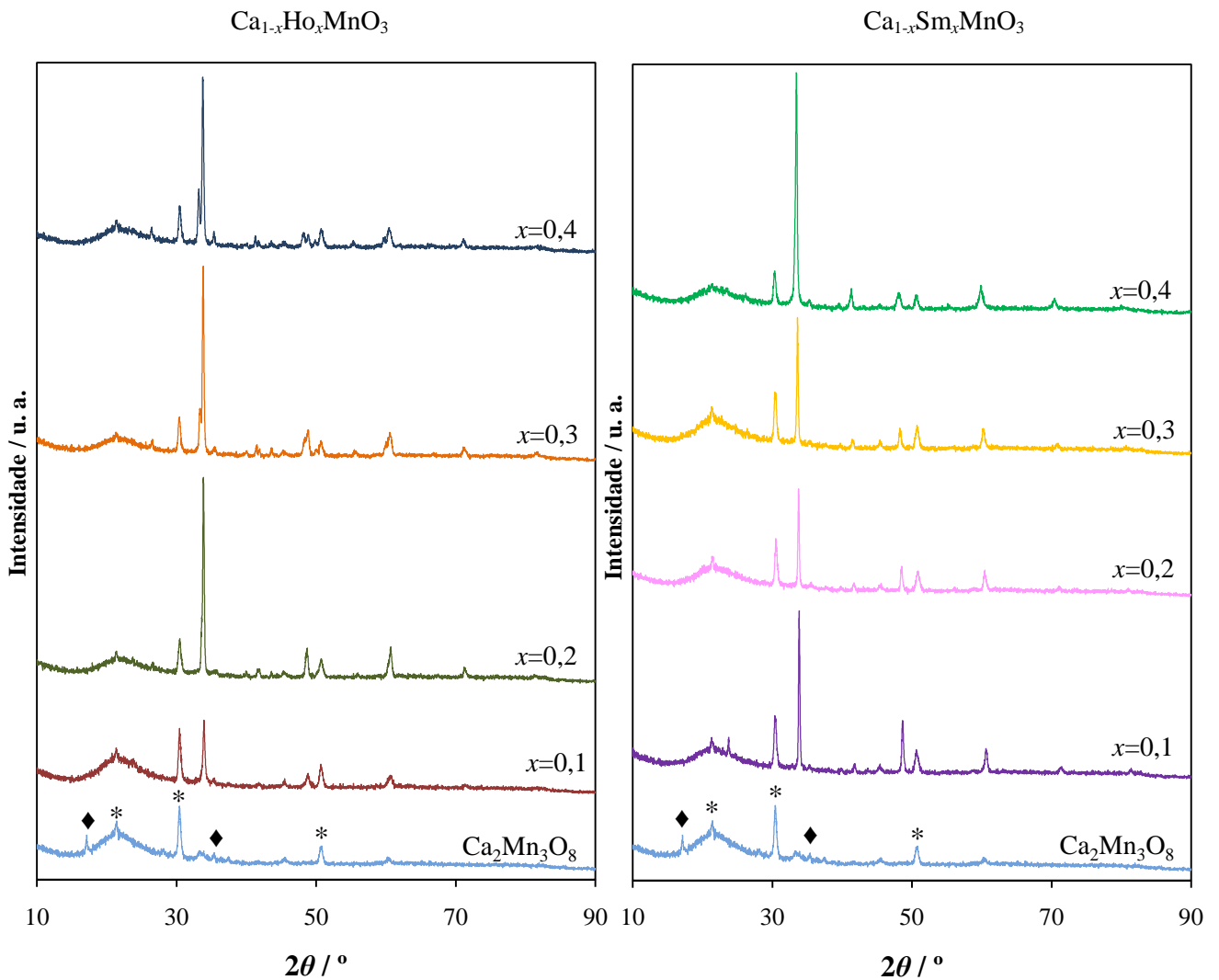


Figura 3.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W. ((♦) corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e (*) ao substrato de ITO)

Pela análise da figura 3.1, observa-se em todos os difractogramas a presença de picos de difracção, correspondentes ao ITO (difractograma apresentado no anexo A) e cuja intensidade varia dependendo da composição dos filmes. De referir que estes picos são mais intensos para os filmes contendo 10% de hólmio ou 30% de samário, o que está associado à menor espessura estimada para estes filmes (ver tabela 3.1). Verifica-se que, para todos os filmes com substituição de cálcio por hólmio ou por samário, obteve-se uma fase pura com estrutura do tipo perovskite de simetria ortorrômbica $Pnma$,^{82, 135} sem formação de fases secundárias.⁷⁹⁻⁸¹ Para os filmes preparados a partir do alvo de pós com $x=0$ (CaMnO_3), a análise de XRD mostra a presença de 2 fases, uma fase maioritária $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e uma minoritária tipo perovskite. As reflexões observadas nos difractogramas para as composições CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ estão de acordo com os dados da literatura,⁷⁹⁻⁸² e com as fichas ICDD IO1873-IO1877 e 34-469 (apresentadas no anexo B, figuras B1-B6).

Uma análise mais detalhada da figura 3.1 permite verificar que existe um ligeiro desvio dos picos de difracção para valores de 2θ mais baixos à medida que a % de substituição de Ca^{2+} por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} aumenta. Este facto permite concluir que ocorre uma expansão da malha que é consequência do mecanismo de compensação de carga. Tendo em conta que a substituição parcial do catião Ca^{2+} por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} promove a redução de Mn^{4+} a Mn^{3+} , a expansão da malha pode ser explicada tendo em conta as diferenças dos raios iónicos. Embora o raio iónico do catião Sm^{3+} (1,24 Å, em coordenação 12) seja menor que o raio do catião Ca^{2+} (1,34 Å, em coordenação 12), o raio iónico do Mn^{3+} (0,645 Å, em coordenação 6) é muito maior do que o do Mn^{4+} (0,530 Å, em coordenação 6).¹³⁶ Como o Mn^{3+} e o Mn^{4+} estão em coordenação octaédrica, na posição B, faz com que se dê uma expansão do octaedro que supera a contracção na posição A, porque o aumento que ocorre no valor médio do raio do ião, que se encontra na posição B (Mn^{3+} e Mn^{4+}), é maior que a diminuição que se dá no valor médio do raio iónico que se encontra na posição A (Ca^{2+} e Sm^{3+}).⁷⁹ O mesmo se verifica na substituição parcial do catião Ca^{2+} por Ho^{3+} , pois também o raio do catião Ho^{3+} (1,12 Å, em coordenação 10) é menor que o raio do catião Ca^{2+} (1,23 Å, em coordenação 10).^{80, 136} De notar que os valores referidos para os raios dos catiões Ca^{2+} e

Ho^{3+} correspondem aos catiões em coordenação 10, uma vez que não existe na literatura (tabela de Shannon) valores calculados para Ho^{3+} em coordenação 12.¹³⁶

A expansão da malha está de acordo com o obtido para os mesmos materiais nanocristalinos referidos na literatura.⁷⁹⁻⁸¹

Com base na equação de Scherrer foi estimado o tamanho médio de cristalite, seguindo o procedimento descrito no capítulo 2 (2.2.1). Os valores obtidos para os filmes contendo hólmio ou samário foram idênticos, próximos de 35 nm, o que indica a nanocristalinidade dos filmes.

Nas figuras 3.2 a 3.4 são apresentadas as imagens representativas de SEM e de AFM (3D) para os filmes preparados a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm , $x=0$, $x=0,1$ e $x=0,4$), estando as restantes apresentadas no anexo C (figuras C1 e C2).

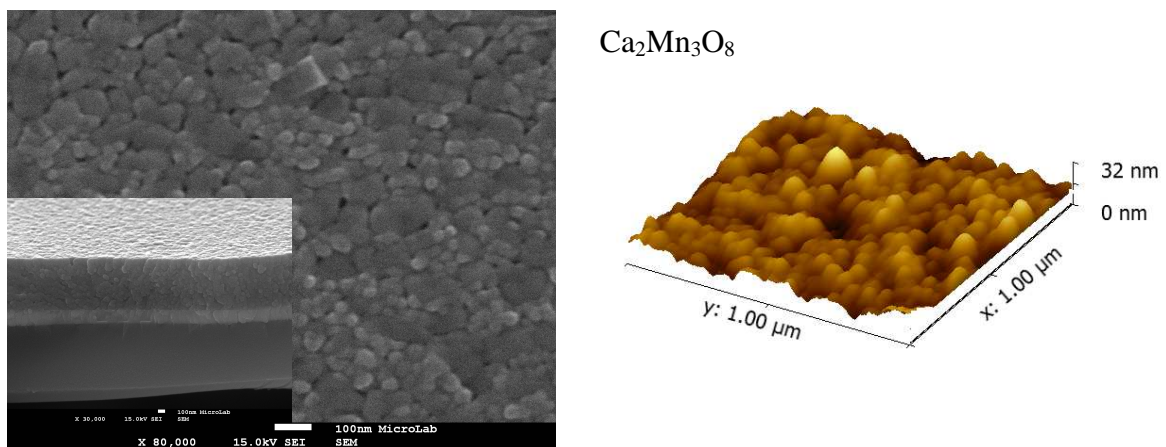


Figura 3.2 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ em substrato de ITO e $P=25$ W.

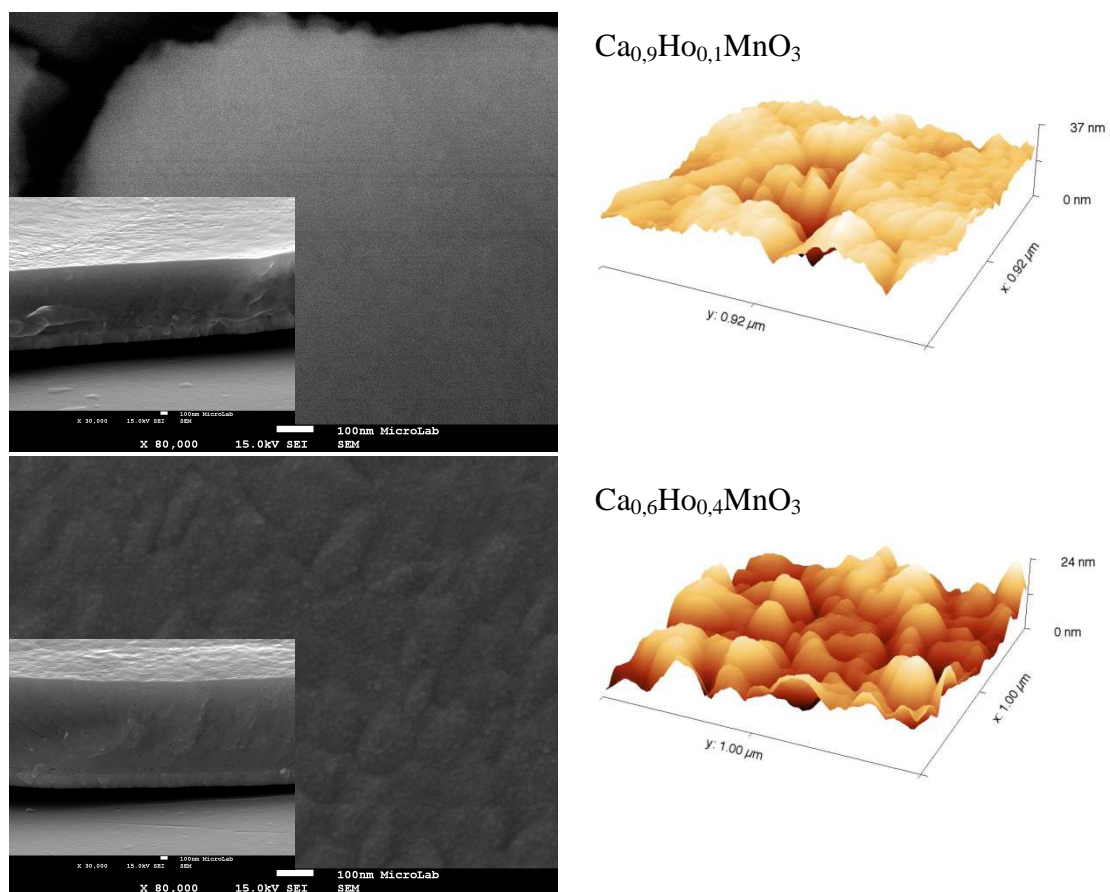


Figura 3.3 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W.

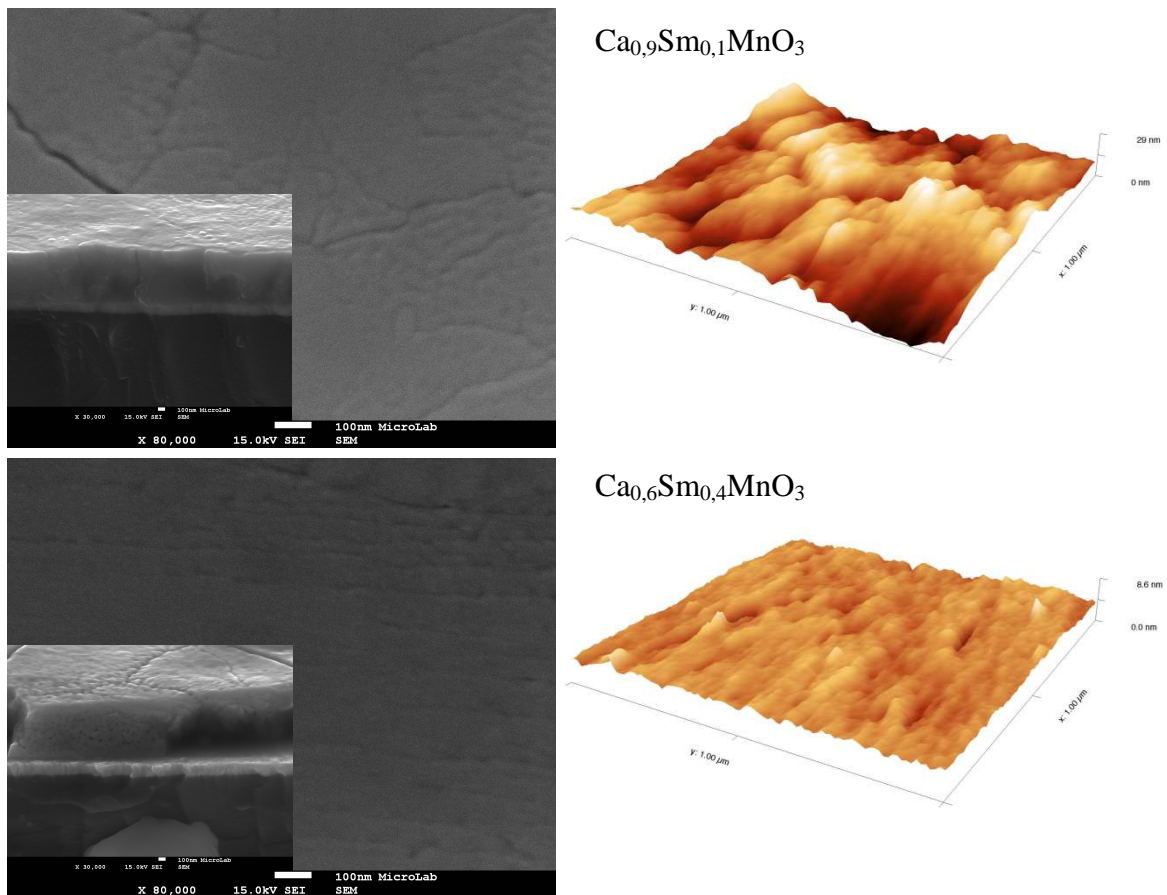


Figura 3.4 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W.

No caso dos filmes obtido a partir do alvo de CaMnO_3 , em que se detectou por XRD um sistema bifásico, as imagens de SEM e AFM (figura 3.2) mostram que estes filmes apresentam uma morfologia muito distinta dos restantes filmes, podendo descrever-se como uma superfície bastante homogênea, observando-se aglomerados de grãos e pilares orientados na direcção perpendicular ao substrato.

A análise das figuras 3.3 e 3.4, de um modo geral, revela uma morfologia semelhante para os filmes contendo hólmio ou samário, em que se observou por XRD apenas a fase perovskite. Para ambos os sistemas observa-se uma morfologia lisa, densa, homogênea e algumas fissuras à superfície. Estas fissuras podem ser causadas por tensões mecânicas, resultantes da diferença dos coeficientes de dilatação do substrato e dos filmes em consequência do tratamento térmico a que foram submetidos. De salientar que para os filmes contendo 40% de samário observa-se uma superfície bastante plana, tanto pela análise de SEM como por AFM.

A partir das imagens de SEM de corte transversal foi possível estimar as espessuras dos filmes e verificar que estes são compactos e densos. Através da análise das imagens de AFM foi estimada a rugosidade da superfície dos filmes (R_{RMS}). Os valores obtidos, para a espessura e rugosidade, estão resumidos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores da espessura e rugosidade (R_{RMS}) dos filmes preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25 \text{ W}$

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$		$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$	
	Espessura / nm	R_{RMS} / nm	Espessura / nm	R_{RMS} / nm
0	756	3,9	756	3,8
0,1	915	4,4	830	4,7
0,2	957	5,1	1213	7,4
0,3	1447	2,6	745	6,9
0,4	1277	3,8	958	0,5

Pelos valores da tabela 3.1, verifica-se que os filmes contendo 10 e 30% de hólmio são os que apresentam menor e maior espessura, respectivamente. Este facto está de acordo com o observado na difracção de raios-X, onde os picos devido ao substrato de ITO apresentavam, respectivamente, maior e menor intensidade.

No caso dos filmes contendo samário, os filmes com 30% apresentam uma espessura menor, o que também está de acordo com a maior intensidade dos picos atribuídos ao substrato de ITO detectados por XRD.

De um modo geral, os valores da rugosidade obtidos são baixos, o que revela que os filmes são muito densos e lisos, tal como observado nas imagens de SEM e de AFM. De salientar que, para ambos os sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$), o valor mais elevado de R_{RMS} foi obtido para $x=0,2$. Para os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ obteve-se um valor de R_{RMS} muito baixo, facto que é corroborado pelas imagens de SEM e AFM onde se visualiza uma superfície extremamente lisa.

Os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apresentam uma espessura de 756 nm e uma rugosidade de 3,9 nm, estando também em concordância com a análise das imagens de SEM e AFM.

3.2 – Estudo de molhabilidade

Para caracterizar a molhabilidade dos filmes preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO, foram feitas medidas de ângulos de contacto. Os resultados apresentados na tabela 3.2 resultam de uma média de 4 medições de ângulos de contacto em diferentes locais da superfície do filme.

Tabela 3.2 – Valores dos ângulos de contacto para os filmes preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO com $P=25$ W

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$
	Ângulo de contacto / °	Ângulo de contacto / °
0	65	65
0,1	83	88
0,2	83	80
0,3	73	70
0,4	75	83

Pelos dados da tabela 3.2, verifica-se que todos os filmes, apresentam um carácter hidrofílico ($\text{CA} < 90^\circ$), o que indica que a superfície dos filmes consegue ser molhada. De salientar que os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apresentam o menor ângulo de contacto, logo maior molhabilidade. Este facto pode ser atribuído à sua morfologia, descrita como aglomerados de grãos e pilares orientados.

3.3 – Caracterização electroquímica

A caracterização electroquímica dos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) iniciou-se pela medição do potencial em circuito aberto, para determinar o par redox responsável pelas transferências electrónicas na interface eléctrodo/electrólito e obter informação sobre a contribuição do substrato no comportamento dos eléctrodos. Seguidamente recorreu-se às técnicas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância electroquímica, para obter informações sobre as propriedades da superfície dos eléctrodos.

3.3.1 – Potencial em circuito aberto (E_{oc})

O potencial em circuito aberto (E_{oc}) é um parâmetro, muito importante, determinado pelo equilíbrio ácido-base da superfície, bem como pelos equilíbrios redox, que permite obter informações sobre o estado da superfície do eléctrodo. Na tabela 3.3 estão apresentados os valores de potencial em circuito aberto (E_{oc}), medidos para os diferentes eléctrodos.

Tabela 3.3 – Valores do potencial em circuito aberto para os filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO com $P=25$ W

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$
	$E_{oc} / \text{V vs Hg/HgO} / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$	$E_{oc} / \text{V vs Hg/HgO} / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$
0	0,040	0,040
0,1	0,068	0,039
0,2	0,032	0,063
0,3	0,029	0,051
0,4	0,062	0,044

Pela análise da tabela 3.3, verifica-se uma pequena variação nos valores obtidos, para os eléctrodos com diferentes percentagens de hólmio ou de samário, não sendo possível afirmar se existe uma dependência entre o E_{oc} e a quantidade de hólmio ou samário no óxido. De uma forma geral, os valores de E_{oc} obtidos estão próximos dos potenciais calculados termodinamicamente para o par redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ em estado sólido, que é 0,089 V vs Hg/HgO.¹¹² Este resultado indica que o par redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ é dominante na reacção de equilíbrio à superfície do eléctrodo, sendo responsável pelas trocas electrónicas na interface, o que está de acordo com estudos em eléctrodos de base CaMnO_3 .^{137, 138} Estas pequenas diferenças podem ser causadas pelo substrato de ITO, devido ao contacto do electrólito através dos poros, visto o valor de E_{oc} obtido, experimentalmente, para o substrato de ITO ser -0,031 V vs Hg/HgO / 1 mol L⁻¹ de KOH.

3.3.2 – Voltametria cíclica (CV)

A figura 3.5 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) e usando uma potência aplicada de $P=25$ W. Os voltamogramas foram registados no intervalo de potencial de -350 mV a $+500$ mV, a uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} . Registou-se também o voltamograma para o substrato de ITO, nas mesmas condições.

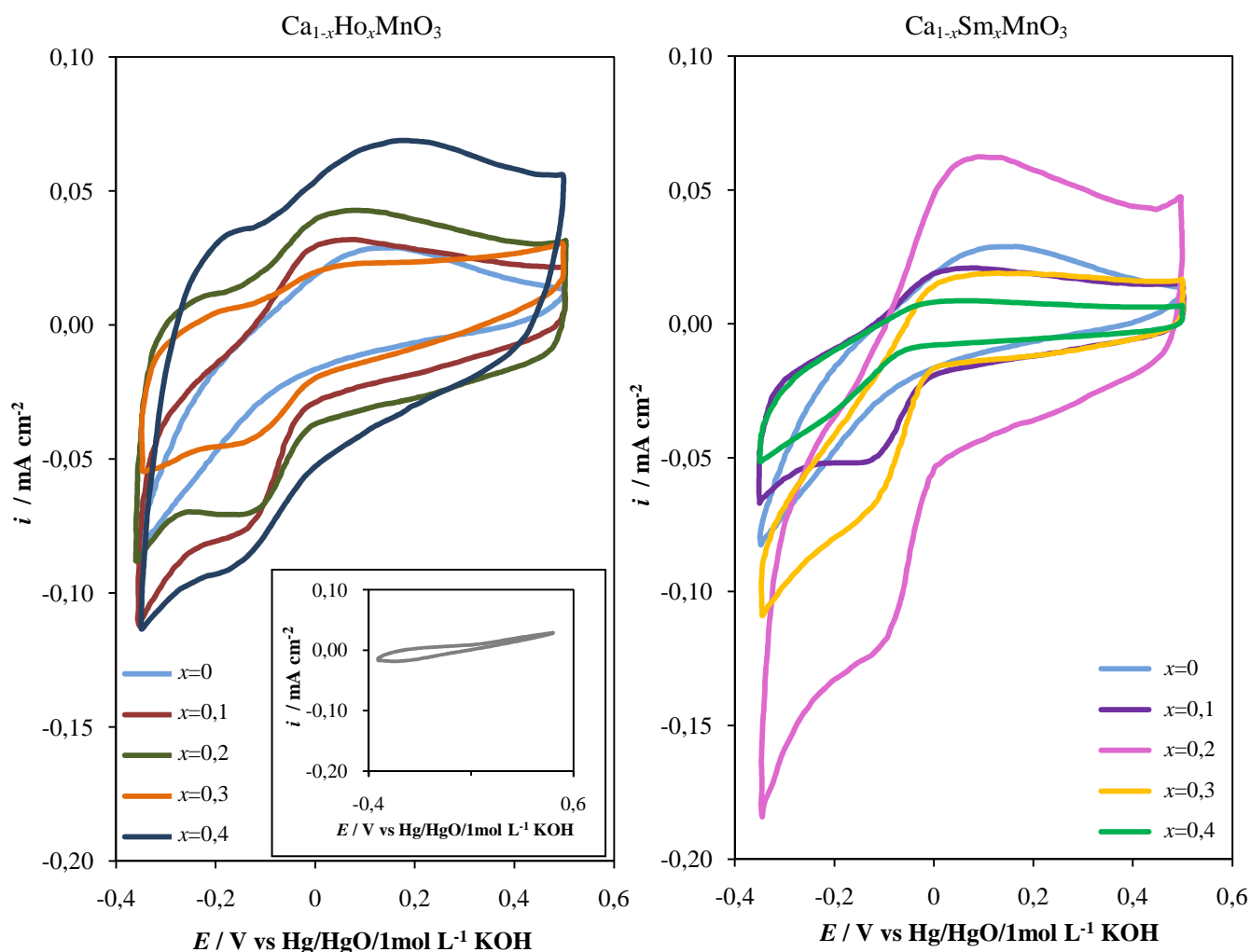


Figura 3.5 – Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W, realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,350$ e $+0,500$ V com velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} . Inserção: Voltamograma cíclico do substrato de ITO, realizado nas mesmas condições.

Os voltamogramas cíclicos (figura 3.5) obtidos para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) apresentam a forma característica do óxido do tipo manganite de cálcio (perovskite), para velocidades de varrimento de

10 mV s^{-1} .^{137,138} Os varrimentos anódicos e catódicos são semelhantes aos observados em estudos anteriores com eléctrodos de base CaMnO_3 ,^{137,138} apesar de apresentarem variações na densidade de corrente e na posição dos picos em todos os eléctrodos. A análise dos voltamogramas, permite verificar em todos os eléctrodos de hólmio ou de samário, a presença de um pico no varrimento anódico e catódico, com excepção do eléctrodo de 40 % de samário que não apresenta pico catódico. No caso do eléctrodo de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (preparado a partir do pó com $x=0$) verifica-se a presença de apenas um pico anódico. O aparecimento dos dois picos está relacionado com o par redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, como referido na literatura.^{137,138} Esta atribuição é consistente com o facto de os estados de oxidação do manganês presentes nestes materiais serem Mn^{4+} e Mn^{3+} . De acordo com os dados termodinâmicos, as outras espécies presentes nos eléctrodos não sofrem processos redox na região de potencial estudada.¹¹²

Comparando os diferentes voltamogramas, no caso dos eléctrodos contendo samário, verifica-se que o eléctrodo com 20% é o que apresenta maior densidade de corrente, o que pode ser justificado pelo facto deste filme apresentar maior rugosidade (7,4 nm) o que faz com que tenha uma área superficial maior. Verifica-se, também, que a densidade de corrente dos eléctrodos com 10% e 30% são muito próximas, e que o eléctrodo com 40% apresenta a menor densidade de corrente, o que pode ser devido à baixa rugosidade (0,5 nm). No caso dos eléctrodos contendo hólmio, com excepção do eléctrodo de 30% que apresenta a menor densidade de corrente, verifica-se um aumento na densidade de corrente com o aumento da percentagem de substituição. Estes resultados podem estar relacionados não só com a rugosidade da superfície, mas também com a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ presente no óxido que é diferente consoante a % de substituição. De facto, por cada ião Ca^{2+} que é substituído por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} , um ião Mn^{4+} (d^3) reduz-se a Mn^{3+} (d^4), devido ao mecanismo de compensação de carga. Como consequência, a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ aumenta à medida que a % de substituição aumenta.

Pela análise do voltamograma obtido para o substrato de ITO (inserção na figura 3.5), verifica-se que este, além de exibir valores muito baixos de densidade de corrente, não apresenta picos anódicos nem catódicos, o que indica que os picos obtidos nos voltamogramas dos eléctrodos não estão associados ao substrato.

Na tabela 3.4 são apresentados os parâmetros voltamétricos obtidos para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$).

Tabela 3.4 – Valores do potencial em circuito aberto para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$				$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$			
	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E_{\text{p}} / \text{V}$	$E^{\circ\prime} / \text{V}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E_{\text{p}} / \text{V}$	$E^{\circ\prime} / \text{V}$
0	0,160	–	–	–	0,160	–	–	–
0,1	0,072	-0,144	0,216	-0,036	0,080	-0,136	0,216	-0,028
0,2	0,080	-0,144	0,224	-0,032	0,096	-0,128	0,224	-0,016
0,3	0,128	-0,160	0,288	-0,016	0,144	-0,128	0,272	0,008
0,4	0,184	-0,168	0,352	0,008	0,056	–	–	–

Pela análise da tabela 3.4 verifica-se que se obtêm valores de separação dos picos anódico e catódico, ΔE_{p} , superiores ao valor de 0,059 V (sendo este o valor previsto para processos em solução que ocorrem na interface do eléctrodo),¹¹⁶ indicando a irreversibilidade das reacções redox. Também é visível um aumento do valor de ΔE_{p} com o aumento da percentagem de hólmio ou de samário.

Para melhor interpretação dos resultados, representou-se graficamente (figura 3.6) os potenciais de pico anódico e catódico em função da percentagem de substituição de hólmio ou de samário.

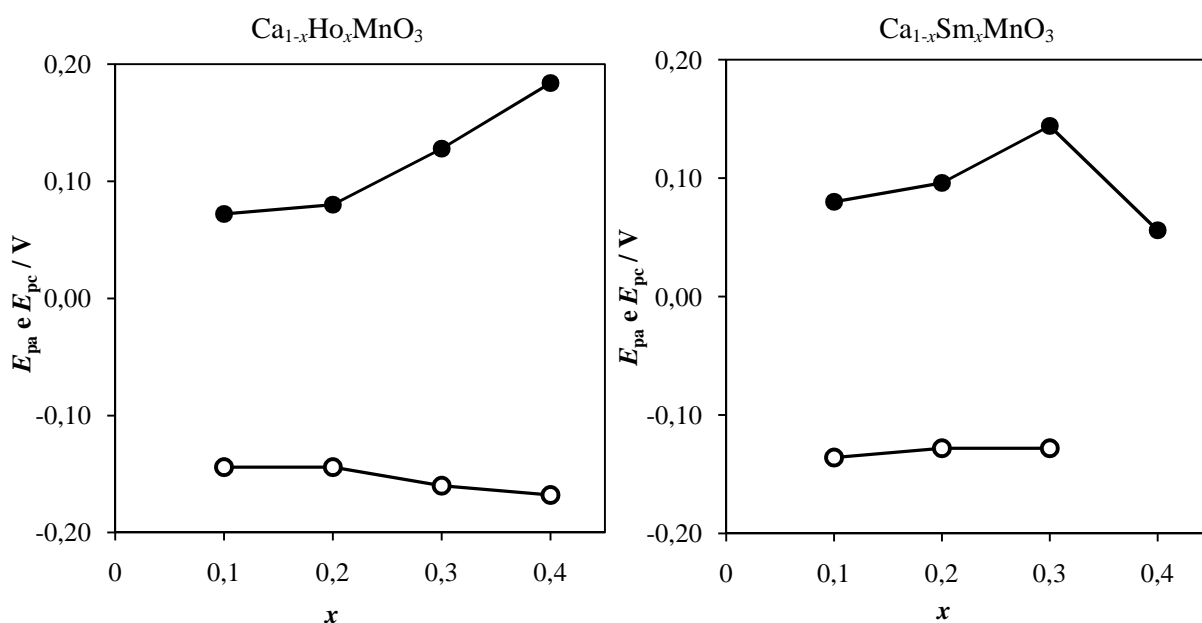


Figura 3.6 – Potenciais de (●) pico anódico e (○) pico catódico em função da quantidade de hólmio ou de samário, nos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W, realizados em 1 mol L^{-1} de KOH.

Pela análise da figura 3.6, verifica-se, no caso dos eléctrodos contendo hólmio, que o aumento da percentagem de substituição induz uma variação nos valores de potencial dos picos anódicos e catódicos, para valores de potenciais mais positivos e mais negativos, respectivamente. Verifica-se também um aumento na separação dos picos anódico e catódico com o aumento da percentagem de substituição. No caso dos eléctrodos contendo samário, embora o valor de ΔE_p aumente com percentagem de substituição, não se observa uma variação sistemática nos valores de potencial dos picos anódicos e catódicos com x . O eléctrodo com 30% de samário é o que apresenta maior separação dos picos anódico e catódico (ΔE_p), o que indica que o processo redox é o mais irreversível.

Na tabela 3.5 apresentam-se os valores das densidades de corrente de pico anódico e catódico, obtidas para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO.

Tabela 3.5 – Valores de densidades de corrente de pico anódico e catódico para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25 \text{ W}$

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$			$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$		
	$i_{pa} / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{pc} / \text{mA cm}^{-2}$	i_{pa}/i_{pc}	$i_{pa} / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{pc} / \text{mA cm}^{-2}$	i_{pa}/i_{pc}
0	0,028	–	–	0,028	–	–
0,1	0,032	-0,035	-0,92	0,021	-0,022	-0,96
0,2	0,043	-0,045	-0,94	0,062	-0,060	-1,03
0,3	0,024	-0,027	-0,88	0,019	-0,019	-1,00
0,4	0,069	-0,070	-0,98	0,009	–	–

Para melhor interpretação dos resultados da tabela 3.5, representou-se graficamente (figura 3.7) a variação das densidades de corrente de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}) em função da percentagem de hólmio ou de samário para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO.

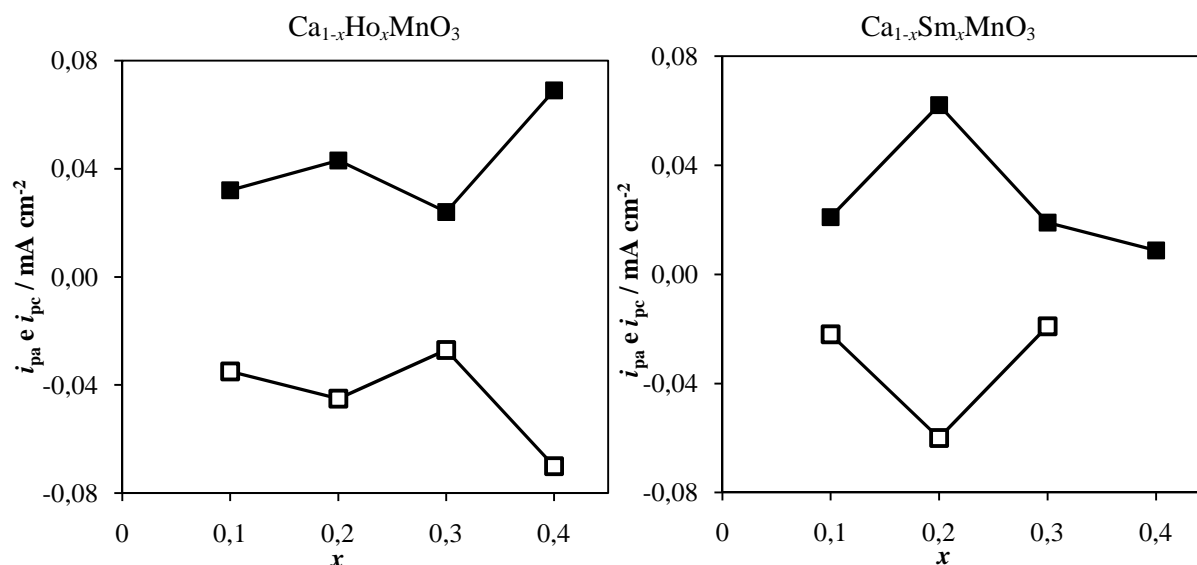


Figura 3.7 – Densidade de corrente de (■) pico anódico e de (□) pico catódico em função da quantidade de hólmio ou de samário, nos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$, $0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W, realizados em 1 mol L^{-1} de KOH.

Pela análise da figura 3.7, para ambos os sistemas de eléctrodos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$), verifica-se um comportamento sistemático das densidades de corrente de pico anódico e catódico com a percentagem de substituição até $x=0,3$. De facto, a densidade de corrente anódica aumenta de $x=0,1$ para $x=0,2$ e depois diminui quando $x=0,3$. Pelo contrário a densidade de corrente catódica toma valores mais negativos até $x=0,2$ e depois menos negativos para $x=0,3$. Tal como se referiu anteriormente, estas variações podem estar relacionadas com a rugosidade da superfície e com a razão $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ existentes nos óxidos.

Para estudar o comportamento capacitivo e determinar a área electroquimicamente activa dos eléctrodos preparados em substrato de ITO, foram registados voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento, numa zona onde predominam as correntes capacitivas e as correntes faradaicas são desprezáveis. Esta zona é idealmente polarizável e as reacções de transferência de carga são insignificantes.¹³⁹ Visto que nesta zona as correntes faradaicas são desprezáveis, a densidade de corrente catódica e anódica são aproximadamente simétricas. Assim, é possível determinar a capacidade da interface eléctrodo/solução, e fazer uma estimativa do factor de rugosidade. Na figura 3.8 estão apresentados os voltamogramas obtidos para o eléctrodo $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$, a elevadas e baixas velocidades de varrimento. Os voltamogramas obtidos para os

restantes eléctrodos contendo samário ou hólmio e para o substrato de ITO estão apresentados no anexo D (figuras D1-D8).

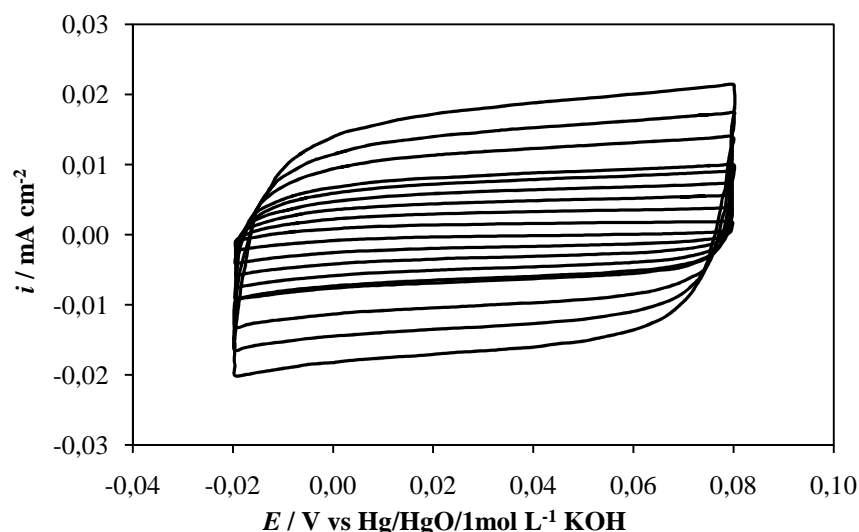


Figura 3.8 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,02$ e $+0,08\text{ V}$ com velocidades de varrimento de $25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3$ e 1 mV s^{-1} .

Ao analisar a figura 3.8, verifica-se nos voltamogramas registados, que as correntes catódicas e as anódicas apresentam elevada simetria, e que as curvas obtidas têm uma forma rectangular, o que indica o comportamento capacitivo da interface óxido/solução electrolítica, na região de potencial estudada.

Nos voltamogramas referentes aos restantes eléctrodos, que estão apresentados no anexo D, observa-se elevada simetria, tanto para velocidades baixas como para elevadas, o que revela que não ocorre queda óhmica significativa, e que apresentam um comportamento capacitivo ideal da dupla camada eléctrica. Excepção verifica-se para o eléctrodo contendo 40% de hólmio, que apresenta uma distorção das curvas tanto para velocidades baixas como para elevadas. Os eléctrodos com 20% de hólmio e os com 20% de samário apenas apresentam uma pequena distorção na forma das curvas obtidas a velocidades elevadas, principalmente para velocidades acima de 5 mV s^{-1} . Esta distorção pode ser devida à queda óhmica ou à exclusão de áreas mais internas do eléctrodo, onde é difícil o electrolito penetrar.¹⁴⁰ Verifica-se também que, com o aumento da velocidade de varrimento, as curvas deixam de ser tão rectangulares. Estes resultados revelam um carácter menos reversível dos eléctrodos e são uma consequência

da resistência da solução e do eléctrodo, que distorcem a resposta da corrente na inversão do potencial aplicado.

Através dos voltamogramas, obtidos a velocidades de varrimento elevadas e baixas, foi possível determinar e representar graficamente, a densidade de corrente capacitiva (i_{Cdl}) em função da velocidade de varrimento, (figura 3.9) e calcular a capacidade da interface eléctrodo/solução, e fazer uma estimativa do factor de rugosidade.

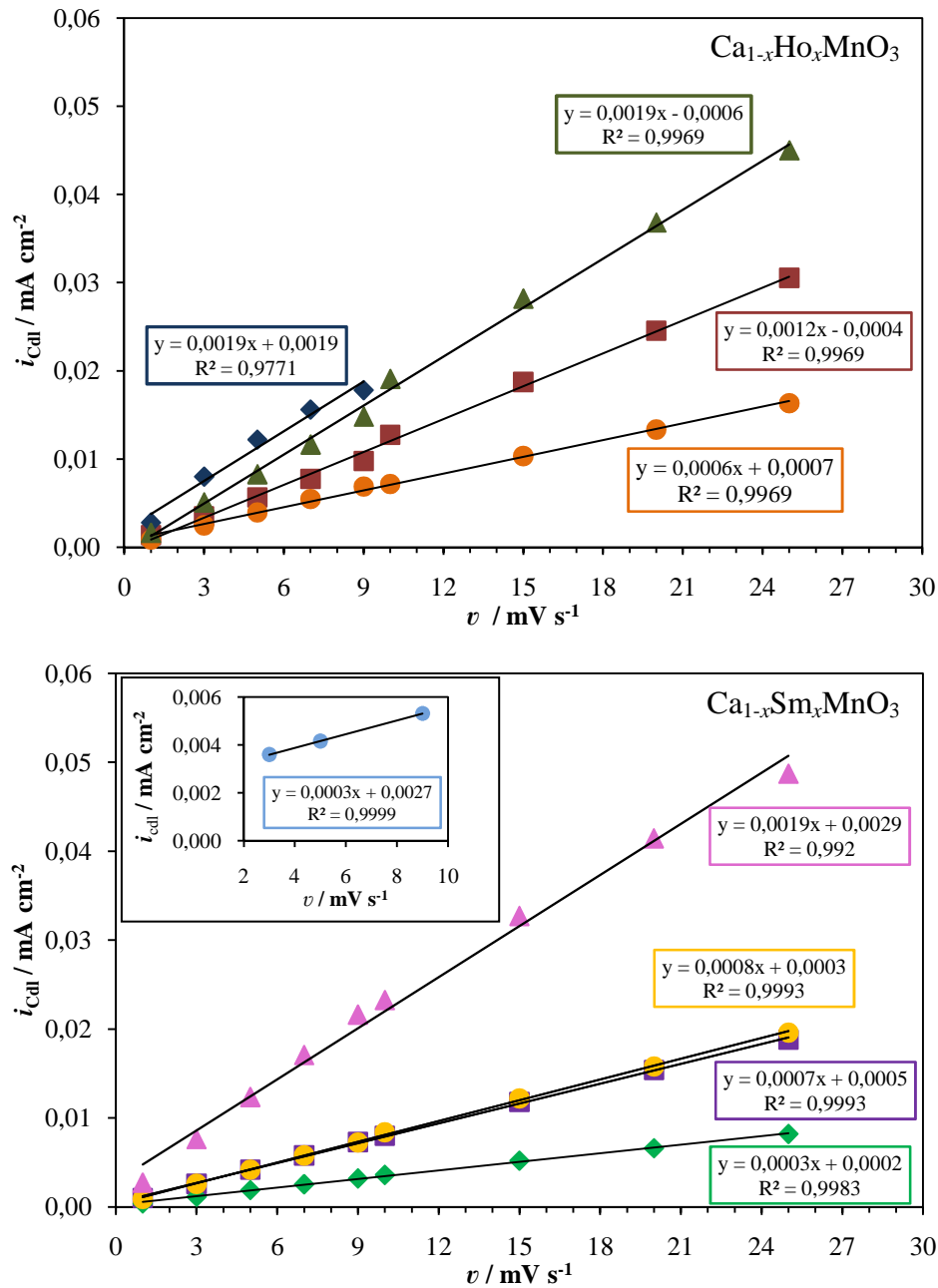


Figura 3.9 – Densidade de corrente capacitiva (i_{Cdl}) em função da velocidade de varrimento, para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$, (■) $x=0,1$, (▲) $x=0,2$, (●) $x=0,3$ e (◆) $x=0,4$, em substrato de ITO e $P=25$ W. Inserção: Eléctrodo preparado a partir de pós de $x=0$ (CaMnO_3).

A figura 3.9 permite verificar que existe uma dependência linear da densidade de corrente em função da velocidade de varrimento, para todos os eléctrodos contendo hólmio ou samário. Para os eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ com $x=0$ e $x=0,4$, apenas foi possível utilizar os valores das velocidades de varrimento baixas para estimar a capacidade da dupla camada, visto os voltamogramas obtidos para velocidades elevadas serem muito resistivos, não se obtendo uma linha recta na representação de i_{Cdl} vs v .

A partir do declive das rectas obtidas, estimou-se os valores da capacidade da dupla camada (C_{dl}) e o factor de rugosidade (R_f) para todos os eléctrodos, utilizando as equações (19) e (20) do capítulo 2 (2.2.7.2), respectivamente. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Valores da capacidade da dupla camada e factores de rugosidade dos eléctrodos preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Ho, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$		$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$	
	$C_{\text{dl}} / \text{mF cm}^{-2}$	R_f	$C_{\text{dl}} / \text{mF cm}^{-2}$	R_f
0	0,3	5	0,3	5
0,1	1,2	20	0,7	12
0,2	1,9	32	1,9	32
0,3	0,6	10	0,8	13
0,4	1,9	32	0,3	5

Pela análise dos valores da tabela 3.6, verifica-se, que os valores de R_f são baixos e encontram-se no mesmo intervalo para os eléctrodos contendo samário ou hólmio. No caso do hólmio, os eléctrodos com 20 e 40% são os que apresentam maior R_f , enquanto que o menor valor de R_f foi estimado para o com 30% de hólmio. Estas variações estão de acordo com os valores de rugosidade obtidos por AFM: valores mais elevados de R_{RMS} para os filmes com 20 e 40% de hólmio (5,1 nm e 3,8 nm, respectivamente) e o valor mais baixo de R_{RMS} (2,6 nm) para o eléctrodo com 30%. No caso dos eléctrodos contendo samário, também se observa uma correlação entre os valores de R_f e R_{RMS} , sendo o valor mais elevado e o mais baixo, apresentado pelos eléctrodos com 20% e com 40%, respectivamente, estando também de acordo com os valores de rugosidade estimados por AFM. A morfologia (SEM) e análise de AFM são consistentes com os

baixos valores dos factores de rugosidade, obtidos para os todos os eléctrodos. Estes valores de R_f são muito inferiores aos obtidos em estudos anteriores para eléctrodos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Ho}$ e $0 \leq x \leq 0,2$),^{137, 138} levando a concluir que o tipo de preparação dos eléctrodos, influência a área superficial activa e a rugosidade.

Pela análise dos resultados obtidos, verifica-se que os eléctrodos que apresentam maior factor de rugosidade são os com 20% e 40% de hólmio e os com 20% de samário, o que pode indicar que sejam os mais promissores para aplicação em fotoelectrocatalise.

3.3.3 – Espectroscopia de impedância electroquímica (EIS)

Os eléctrodos com a composição de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) foram ainda escolhidos para avaliar a capacidade da técnica de impedância electroquímica na caracterização deste tipo de superfícies e posterior comparação com os resultados obtidos por voltametria cíclica.

Os espectros de impedância electroquímica obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO, no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO, estão apresentados na figura 3.10. Os espectros obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ e para o substrato de ITO estão apresentados no anexo E (figuras E1-E4).

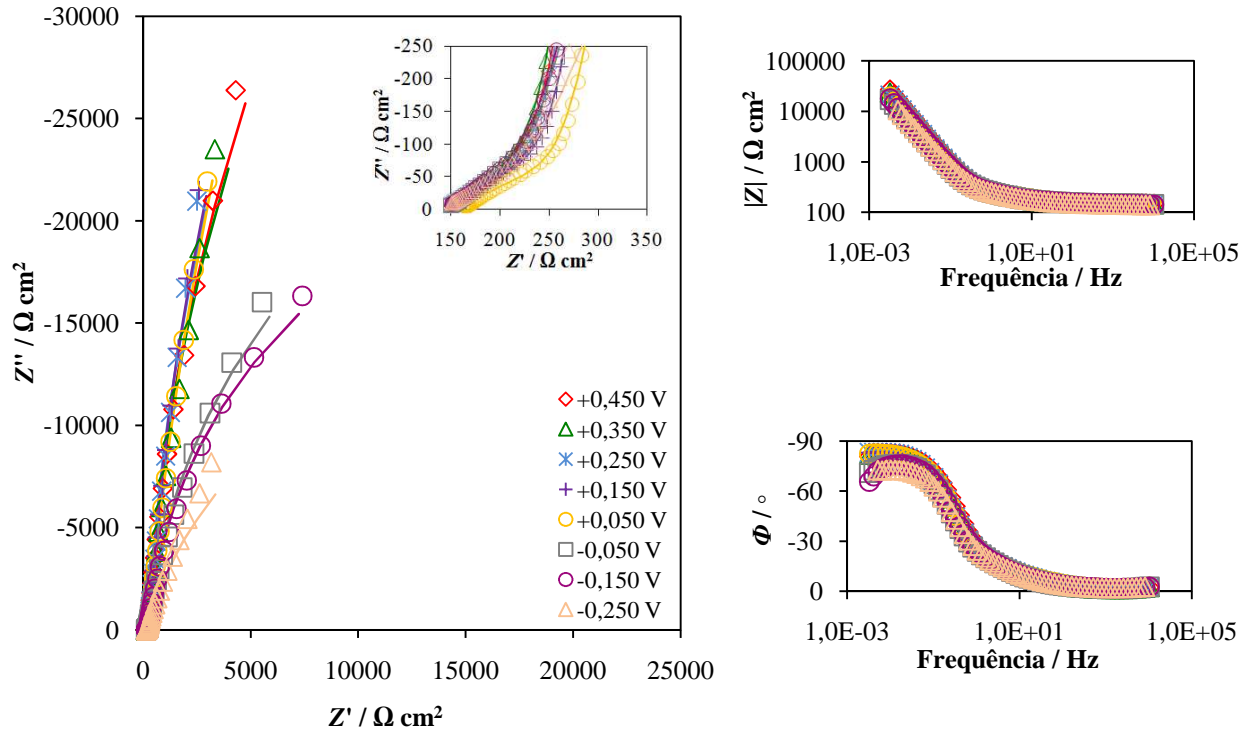


Figura 3.10 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25 \text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.

Pela análise da figura 3.10, verifica-se uma linha recta, a 45° aproximadamente, no intervalo de frequência de 100 a 10 Hz, seguido de um semicírculo aberto na região de valores de frequência mais baixas. Verifica-se também, particularmente neste eléctrodo, que os semicírculos apresentam maior curvatura para valores de potencial negativo.

O eléctrodo com 10% de samário (anexo E) não apresenta uma linha recta bem definida, embora na zona de baixas frequências, surja o semicírculo característico. Este resultado pode ser devido a algumas falhas ou fissuras na superfície do eléctrodo.

O circuito equivalente que melhor se ajusta aos espectros em todo o intervalo de polarização, é o modelo com dois elementos de fase constante (2-CPE), desenvolvido por Chen e Lasia,^{128, 141} apresentado na figura 3.11.

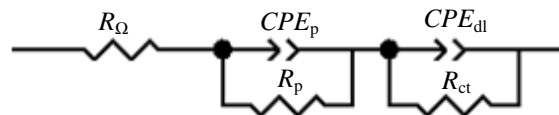


Figura 3.11 – Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos espectros de impedância electroquímica.

Segundo este modelo, R_{Ω} é a resistência óhmica da célula, o primeiro grupo (CPE_p-R_p) está relacionado com a porosidade do eléctrodo e o segundo grupo ($CPE_{dl}-R_{ct}$), com a cinética da interface óxido/electrólito.

Os parâmetros mais significativos, obtidos pelo ajuste realizado a partir do circuito equivalente (figura 3.11), tais como, o expoente ϕ dos CPE s, a resistência da camada porosa (R_p), a capacidade da dupla camada (calculada a partir de CPE_{dl}) e a resistência de transferência de carga (R_{ct}), do eléctrodo de $Ca_{0,8}Sm_{0,2}MnO_3$ em substrato de ITO, estão apresentados nas figuras 3.12 a 3.15, respectivamente.

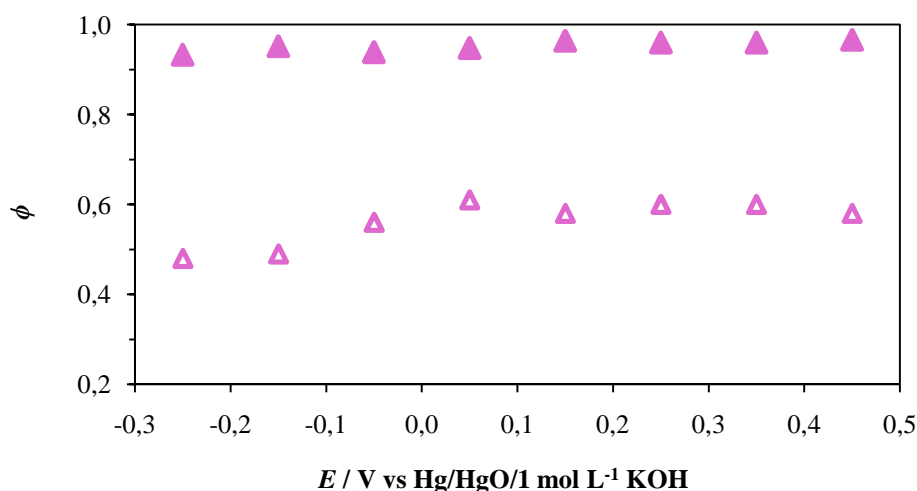


Figura 3.12 – Expoente ϕ dos CPE s (Δ) CPE_p e (\blacktriangle) CPE_{dl} em função do potencial aplicado em 1 mol L⁻¹ de KOH obtidos para os eléctrodos de $Ca_{0,8}Sm_{0,2}MnO_3$ em substrato de ITO ($P=25$ W).

Pela análise da figura 3.12, verifica-se que o expoente ϕ do CPE_p , está perto de 0,5, o que origina uma recta aproximadamente a 45° no diagrama de impedância no plano complexo (figura 3.10), este efeito está em concordância com o modelo de *Levie*. Este modelo prevê que uma superfície idealmente polarizada, formada por poros cilíndricos e na ausência de corrente directa, origine uma linha recta a 45° na zona das altas frequências no diagrama do plano complexo, associada com a impedância da camada porosa, seguida por uma linha capacitiva para valores de baixas frequências se o sinal de corrente alterna atingir toda a profundidade dos poros.^{129, 142} A detecção de uma linha recta nos espectros apresentados na figura 3.10 e no anexo E, revelam alguma regularidade na camada porosa dos eléctrodos. Contudo um ajuste completo ao modelo de *Levie* não foi feito, dada a existência de uma transferência de carga através da

interface e também de algum desvio na recta a 45°, pois não cumpre completamente os requisitos do modelo.

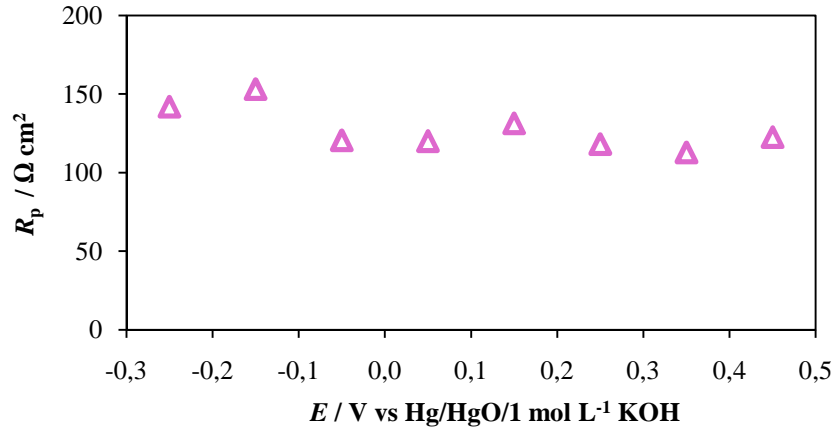


Figura 3.13 – Resistência da camada porosa (R_p) em função do potencial aplicado em 1 mol L⁻¹ de KOH, obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25$ W).

Pela análise da figura 3.13 verifica-se que a resistência da camada porosa varia entre 113 e 153 $\Omega \text{ cm}^2$ para todos os potenciais aplicados.

O grupo ($CPE_{dl}-R_{ct}$) está relacionado com a cinética da interface eléctrodo/electrólito. Este CPE está associado com o comportamento da capacidade da interface eléctrodo/solução, uma vez que o expoente ϕ se encontra ente 0,94 e 0,97, sendo possível calcular a capacidade da dupla camada a partir do CPE_{dl} , através da equação (27) apresentada no capítulo 2 (2.2.7.3).¹²⁹ Neste caso assume-se que $R_1=R_o + R_p$ e $R_2=R_{ct}$. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 3.13.

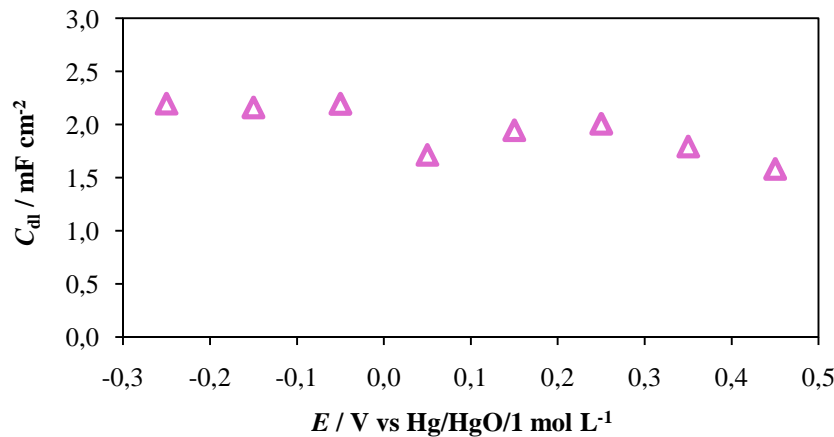


Figura 3.14 – Capacidade da dupla camada (calculada a partir de CPE_{dl}) em função do potencial aplicado em 1 mol L⁻¹ de KOH obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25$ W).

A análise da figura 3.14 mostra que os valores da capacidade, obtidos a partir do CPE_{dl} , apresentam uma pequena variação para o intervalo de potenciais aplicados, estando compreendidos entre 1,6 e 2,2 $mF\ cm^{-2}$, o que está próximo do valor obtido para este eléctrodo, por voltametria cíclica que é 1,9 $mF\ cm^{-2}$.

Na figura 3.15, apresenta-se a variação da resistência da transferência com o potencial aplicado. Neste eléctrodo verificou-se uma diminuição da R_{ct} para valores de potencial negativos.

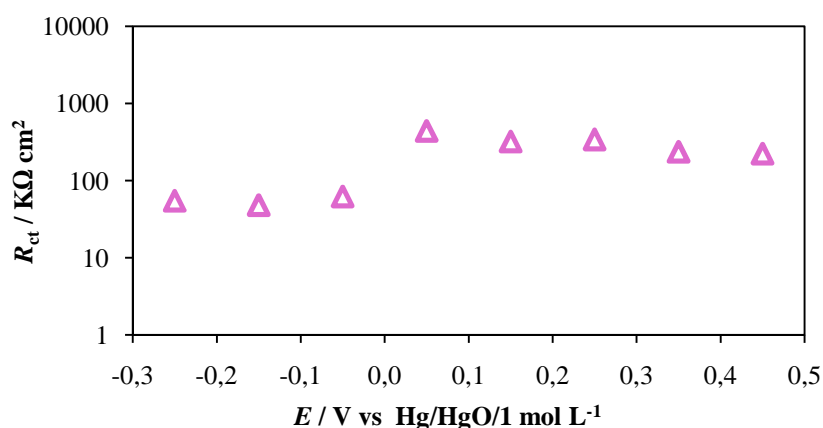


Figura 3.15 – Resistência à transferência de carga (R_{ct}) em função do potencial aplicado em 1 mol L^{-1} de KOH obtidos para os eléctrodos de $Ca_{0,8}Sm_{0,2}MnO_3$ em substrato de ITO ($P=25\ W$).

Na tabela 3.7 apresentam-se resumidamente, os valores dos parâmetros do circuito equivalente, obtidos para os eléctrodos de $Ca_{1-x}Sm_xMnO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO.

Tabela 3.7 – Valores dos parâmetros do circuito equivalente, obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25 \text{ W}$) em substrato de ITO

x	$E / \text{V vs Hg/HgO}$	$R_o / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE_p / \text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{(\phi-1)}$	ϕ	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE_{dl} / \text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{(\phi-1)}$	ϕ	$R_{ct} / \text{K}\Omega \text{ cm}^2$
0,1	0,45	199	0,35	0,43	221	0,8	0,94	16
	0,35*							
	0,25	110	0,03	0,62	247	1,30	0,89	7
	0,15	76	0,31	0,40	160	1,30	0,87	7
	0,05	64	0,70	0,31	164	1,30	0,88	77
	-0,05	69	0,51	0,37	129	1,50	0,84	13
	-0,15	69	0,43	0,40	124	1,50	0,82	43
	-0,25	65	0,59	0,41	109	1,50	0,80	41
Erro de ajuste / %		< 13	< 22	< 13	< 16	< 1	< 1	< 15
0,2	0,45	146	1,65	0,58	123	1,63	0,97	223
	0,35	145	1,75	0,60	113	1,85	0,96	236
	0,25	145	1,58	0,60	118	2,06	0,96	342
	0,15	147	1,45	0,58	131	1,99	0,96	316
	0,05	164	1,08	0,61	120	1,80	0,95	44
	-0,05	145	2,12	0,56	121	2,27	0,94	62
	-0,15	141	2,60	0,49	153	2,21	0,95	48
	-0,25	139	2,53	0,48	142	2,27	0,93	54
Erro de ajuste / %		< 0,6	< 10	< 5	< 10	< 1	< 0,5	< 13
0,3	0,45	158	1,03	0,48	99	0,73	0,92	820
	0,35	159	1,29	0,48	90	0,96	0,91	1200
	0,25	130	0,94	0,33	129	1,19	0,88	95
	0,15	161	0,93	0,40	101	1,21	0,86	160
	0,05	166	2,01	0,35	101	1,57	0,86	769
	-0,05	104	3,29	0,32	103	1,63	0,87	94
	-0,15	98	3,62	0,26	138	1,32	0,88	120
	-0,25	68	2,68	0,17	203	1,42	0,84	79
Erro de ajuste / %		< 36	< 44	< 47	< 67	< 1	< 0,6	< 19
0,4	0,45	153	0,54	0,55	168	0,33	0,95	395
	0,35	152	0,56	0,55	158	0,36	0,94	607
	0,25	144	0,82	0,47	177	0,40	0,94	720
	0,15	136	0,95	0,42	162	0,44	0,92	599
	0,05	124	1,75	0,33	224	0,51	0,93	707
	-0,05	116	1,70	0,31	188	0,52	0,92	188
	-0,15	109	1,45	0,31	160	0,47	0,91	326
	-0,25	108	0,87	0,38	104	0,46	0,87	173
Erro de ajuste / %		< 3	< 21	< 11	< 14	< 0,6	< 0,3	< 10

* Para este valor de potencial não se conseguiu fazer o ajuste utilizando o modelo 2-CPE.

Verifica-se pela tabela 3.7, que a resistência da camada porosa (R_p) varia entre 90 e $247 \Omega \text{ cm}^2$ para todos os potenciais aplicados. Observa-se também que o expoente ϕ do CPE_p varia entre 0,17 e 0,62, o que origina a recta na zona das frequências de 10 a 100 Hz no diagrama de impedância no plano complexo, como explicado anteriormente. Verifica-se também que o expoente ϕ do CPE_{dl} varia entre 0,80 e 0,97, e como explicado anteriormente, é possível calcular a capacidade utilizando a equação (27) apresentada do capítulo 2 (2.2.7.3). Para o cálculo da capacidade, considerou-se apenas os espectros de EIS obtidos na gama de potencial entre $-0,050$ e $+0,150$ V vs Hg/HgO, pois há um comportamento capacitivo neste intervalo de potencial. Os resultados obtidos para os eléctrodos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO estão apresentados na tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Valores da capacidade da dupla camada e do factor de rugosidade, estimados por EIS dos eléctrodos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25$ W) em substrato de ITO

x	$E / \text{V vs Hg/HgO}$	$C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	Média $C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	R_f
0,1	0,15	1,05	$1,11 \pm 0,04$	19
	0,05	1,10		
	-0,05	1,18		
0,2	0,15	1,95	$2,0 \pm 0,2$	33
	0,05	1,73		
	-0,05	2,20		
0,3	0,15	1,00	$1,3 \pm 0,2$	21
	0,05	1,36		
	-0,05	1,39		
0,4	0,15	0,36	$0,41 \pm 0,04$	7
	0,05	0,44		
	-0,05	0,44		

Pela análise da tabela 3.8 verifica-se que nos valores da capacidade, obtidos a partir do CPE_{dl} , há um aumento para o potencial negativo, o que é devido à inversão na polaridade do eléctrodo e às espécies envolvidas no equilíbrio da interface.

Para melhor comparação, estão apresentados na tabela 3.9, os valores da capacidade e do factor de rugosidade obtidos pelas duas técnicas, EIS e CV, para os eléctrodos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO.

Tabela 3.9 – Valores da capacidade e do factor de rugosidade, estimados por EIS e por CV dos eléctrodos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) ($P=25$ W) em substrato de ITO

x	EIS		CV	
	$C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	R_f	$C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	R_f
0,1	1,1	19	0,7	12
0,2	2,0	33	1,9	32
0,3	1,3	21	0,8	13
0,4	0,4	7	0,3	5

Pela análise da tabela 3.9 verifica-se que os valores da capacidade e do factor de rugosidade, obtidos a partir da EIS, estão próximos dos obtidos por CV, particularmente no caso do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$, o que pode ser devido ao facto deste eléctrodo apresentar a maior espessura (1213 nm) e a maior rugosidade (7,4 nm).

3.4 – Avaliação da estabilidade dos eléctrodos

Para analisar a estabilidade dos eléctrodos, após os ensaios electroquímicos, recorreu-se à difracção de raios-X e microscopia electrónica de varrimento.

Na figura 3.16 apresentam-se os difractogramas e as imagens de SEM do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO, antes e após os ensaios electroquímicos.

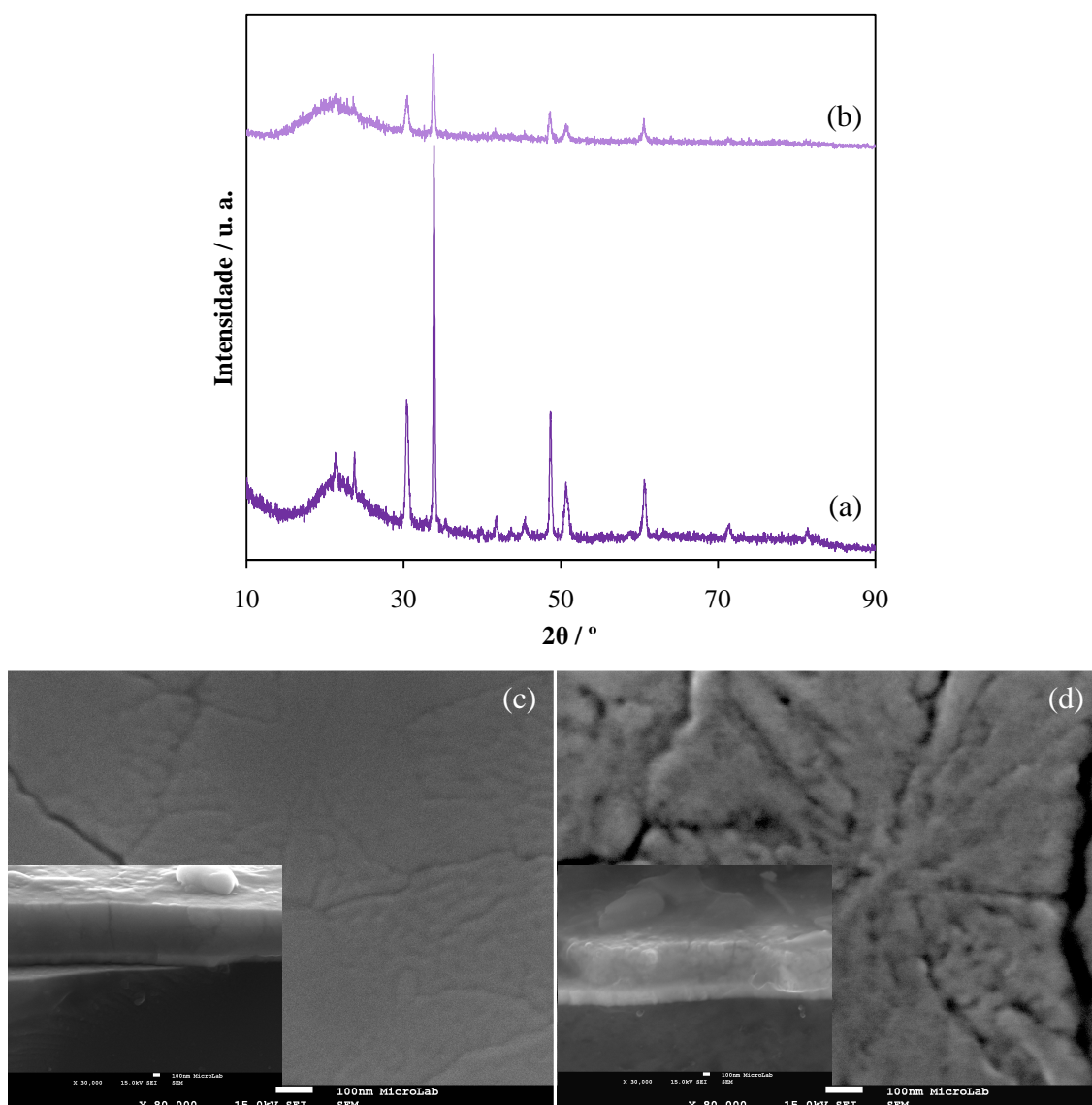


Figura 3.16 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25$ W), (a) antes e (b) após os ensaios electroquímicos e imagens de SEM (imagens da superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) do filme, (c) antes e (d) após os ensaios electroquímicos.

Pela análise da figura 3.16, verifica-se pela imagem de SEM, após os ensaios electroquímicos, um desgaste na superfície do eléctrodo, que pode ser devido ao electrólito utilizado ser 1 mol L^{-1} de KOH, que é uma base forte. Embora se note um desgaste na superfície dos eléctrodos, não se detectam diferenças significativas na sua morfologia antes e após os ensaios electroquímicos, pelo que pode concluir-se que este eléctrodo é estável. Pelos difractogramas, verifica-se que a estrutura cristalina do filme se mantém notando-se apenas uma diminuição da intensidade dos picos de difracção, o que pode ser devido à menor área disponível para a aquisição do difractograma, após a preparação dos eléctrodos, ou ao ligeiro desgaste da superfície detectado por SEM.

3.5 – Conclusões

Na tabela 3.10 apresentam-se resumidos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para os filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e usando uma potência aplicada de 25 W.

Tabela 3.10 – Resumo dos parâmetros obtidos para os filmes preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W

	x	Espessura / nm	R_{RMS} / nm	CA / °	i_{pa} / mA cm^{-2}	i_{pc} / mA cm^{-2}	CV		EIS	
							C_{dl} / mF cm^{-2}	R_f	C_{dl} / mF cm^{-2}	R_f
$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	0	756	3,9	65	0,028	–	0,3	5	–	–
	0,1	915	4,4	83	0,032	-0,035	1,2	20	–	–
	0,2	957	5,1	83	0,043	-0,045	1,9	32	–	–
	0,3	1447	2,6	73	0,024	-0,027	0,6	10	–	–
	0,4	1277	3,8	75	0,069	-0,070	1,9	32	–	–
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$	0,1	830	4,7	88	0,021	–	0,7	12	1,1	19
	0,2	1213	7,4	80	0,062	-0,022	1,9	32	2	33
	0,3	745	6,9	70	0,019	-0,060	0,8	13	1,3	21
	0,4	958	0,5	83	0,009	-0,019	0,3	5	0,4	7

Os resultados obtidos por XRD indicam que os filmes, preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) em substrato de ITO e $P=25$ W, apresentam uma estrutura do tipo perovskite, à excepção dos filmes preparados com $x=0$ que apresentam um sistema bifásico de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e perovskite (fase minoritária). As análises de SEM e AFM indicam, de uma forma geral, que os filmes apresentam uma morfologia densa, lisa e homogénea, com rugosidades baixas. O estudo da molhabilidade revelou um carácter hidrofílico dos filmes, maior para os filmes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, o que pode ser devido à sua morfologia tão distinta dos restantes filmes. Pela caracterização electroquímica, o potencial em circuito aberto indica que o par redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ é determinante na reacção de equilíbrio à superfície do filme. Este par redox também está relacionado com o aparecimento dos dois picos, um anódico e um catódico, observados nos voltamogramas cíclicos. Estes voltamogramas permitem ainda concluir que, no caso dos eléctrodos contendo samário, os filmes que apresentam maior densidade de corrente são os que possuem 20% de samário e o menor valor são os que contêm 40% estando de acordo com o maior e menor valor do factor de rugosidade (R_f) estimado para estes

filmes, respectivamente. No caso dos filmes contendo hólmio, os valores mais elevados da densidade de corrente são apresentados pelos filmes com 20% e com 40% de hólmio, justificado pelos valores mais altos obtidos para a rugosidade destes filmes. De referir ainda que os filmes contendo 30% de hólmio, para os quais foi estimado o valor mais baixo do factor de rugosidade, apresentam menor densidade de corrente.

Os valores calculados para os factores de rugosidade (R_f) estimados por CV e EIS são concordantes e mostram uma variação idêntica aos valores de rugosidade da superfície dos filmes (R_{RMS}) estimados a partir das imagens de AFM. De salientar que, independentemente do catião substituído, os filmes contendo 20% quer de hólmio quer de samário, apresentam valores mais elevados da capacidade da dupla camada e, consequentemente, de R_f . Isto é indicativo de que estes eléctrodos apresentam uma maior área superficial electroquimicamente activa.

De uma forma geral, tendo em conta o efeito da % de substituição de Ca^{2+} por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} , verifica-se que a percentagem de substituição de 20% é a que apresenta melhores resultados em ambos os sistemas estudados. Em relação ao efeito do tipo de catião substituído, e no contexto do trabalho experimental desenvolvido, pode-se afirmar que as diferenças observadas nos parâmetros obtidos, a partir das diferentes técnicas de caracterização, embora não sejam significativas, podem de algum modo contribuir para uma melhor eficiência dos eléctrodos como fotoelectrocatalisadores.

Capítulo 4 – Caracterização dos filmes depositados em substrato de quartzo

Neste capítulo apresentam-se três subcapítulos, um sobre a caracterização dos filmes depositados com a potência de 25 W, a partir de alvos de pós $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), outro onde se apresentam os resultados sobre a caracterização dos filmes depositados usando a potência de 15 W, a partir de alvos de pós $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$), e por último, um referente à aplicação ambiental destes filmes, quando utilizados como catalisadores em ensaios de fotodegradação usando radiação do visível.

4.1 - Filmes depositados a $P=25$ W a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$)

4.1.1 – Caracterização estrutural e morfológica

Na figura 4.1 apresentam-se os difractogramas dos filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo.

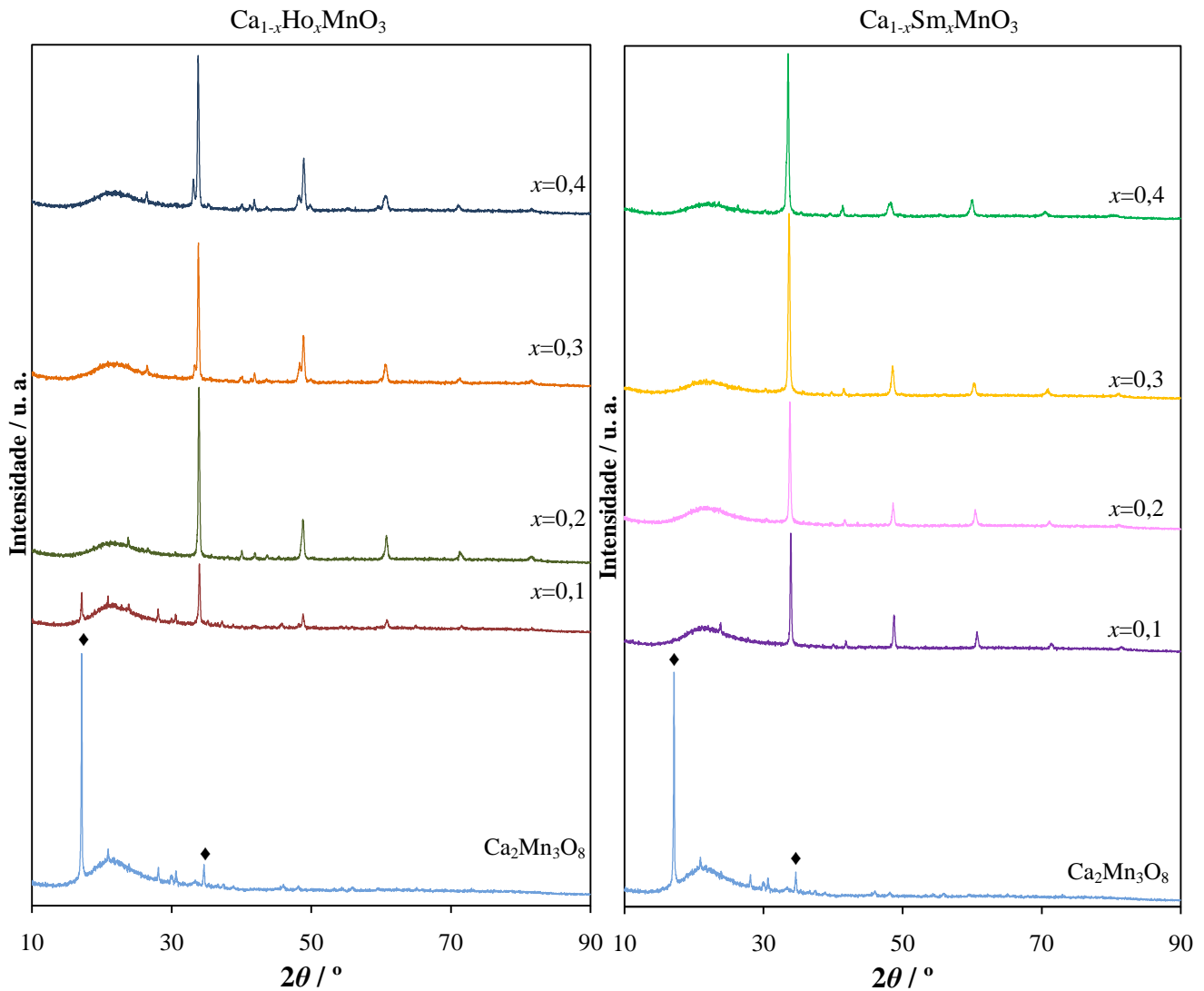


Figura 4.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo. ((♦) corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$)

Pela análise da figura 4.1, verifica-se que, tal como para os filmes imobilizados em substratos de ITO, os filmes com substituição parcial de cálcio por hólmio ou por samário, exibem uma fase única com estrutura do tipo perovskite de simetria ortorrômbica $Pnma$,^{79-82, 135} à excepção dos filmes obtidos a partir do alvo contendo 10% de hólmio. Para esta percentagem de substituição, os filmes apresentam um sistema bifásico, com uma fase maioritária tipo perovskite e uma minoritária de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, em contraste com o que se verifica para os filmes preparados em substrato de ITO, que apenas apresentam a fase perovskite (capítulo 3). Este facto evidencia que a natureza do substrato tem um papel preponderante no crescimento dos filmes. Para os filmes preparados a partir do alvo de pós com $x=0$ (CaMnO_3), observa-se também a

presença do mesmo sistema bifásico, mas neste caso, com uma fase maioritária de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e uma minoritária do tipo perovskite. As reflexões observadas nos difractogramas para as fases CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) e $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$), estão de acordo com os dados da literatura⁷⁹⁻⁸² e com as fichas ICDD IO1873-IO1877 e 34-469 (apresentadas no anexo B, figuras B1-B6).

Uma análise mais detalhada da figura permite observar um ligeiro desvio dos picos de difracção para valores de 2θ inferiores, com o aumento da percentagem de substituição do Ca^{2+} por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} . Este desvio, indicativo da expansão da malha, é devido à presença de iões Mn^{3+} resultantes do mecanismo de compensação de carga, tal como explicado no capítulo 3.

A partir do perfil das riscas de difracção estimou-se o tamanho médio de cristalite, com base na equação de Scherrer, segundo o procedimento descrito no capítulo 2 (2.2.1). Obtiveram-se valores muito próximos de 30 e 40 nm para os sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$), respectivamente. A ordem de grandeza destes valores evidencia a natureza nanocristalina dos filmes.

Nas figuras 4.2 a 4.4 são apresentadas as imagens representativas de SEM e de AFM (3D) para os filmes preparados a partir de alvos de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$, $x=0$, $x=0,1$ e $x=0,4$) a $P=25$ W, encontrando-se as restantes imagens no anexo C (figuras C3-C4). Por questão de simplificação, os filmes para os quais se obtêm sistemas bifásicos, serão designados a seguir pela composição da fase maioritária.

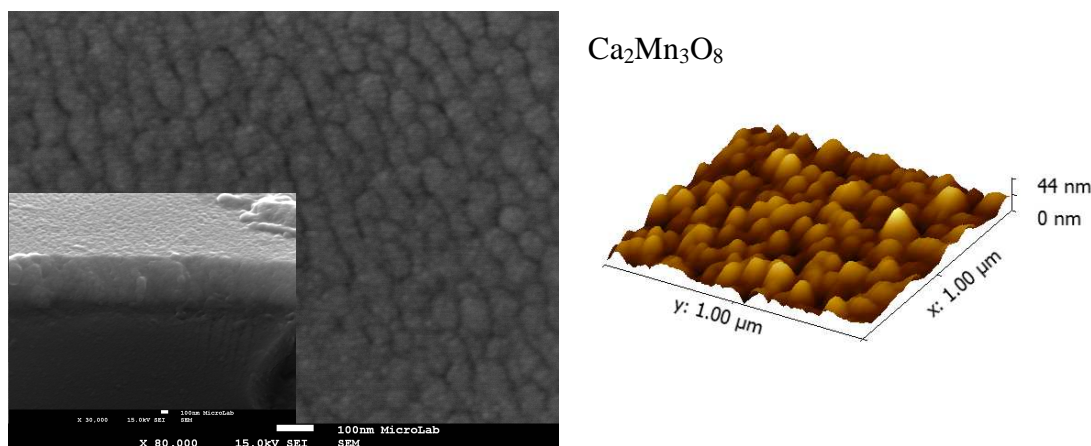


Figura 4.2 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ depositado a partir do alvo de CaMnO_3 , a $P=25$ W, em substrato de quartzo.

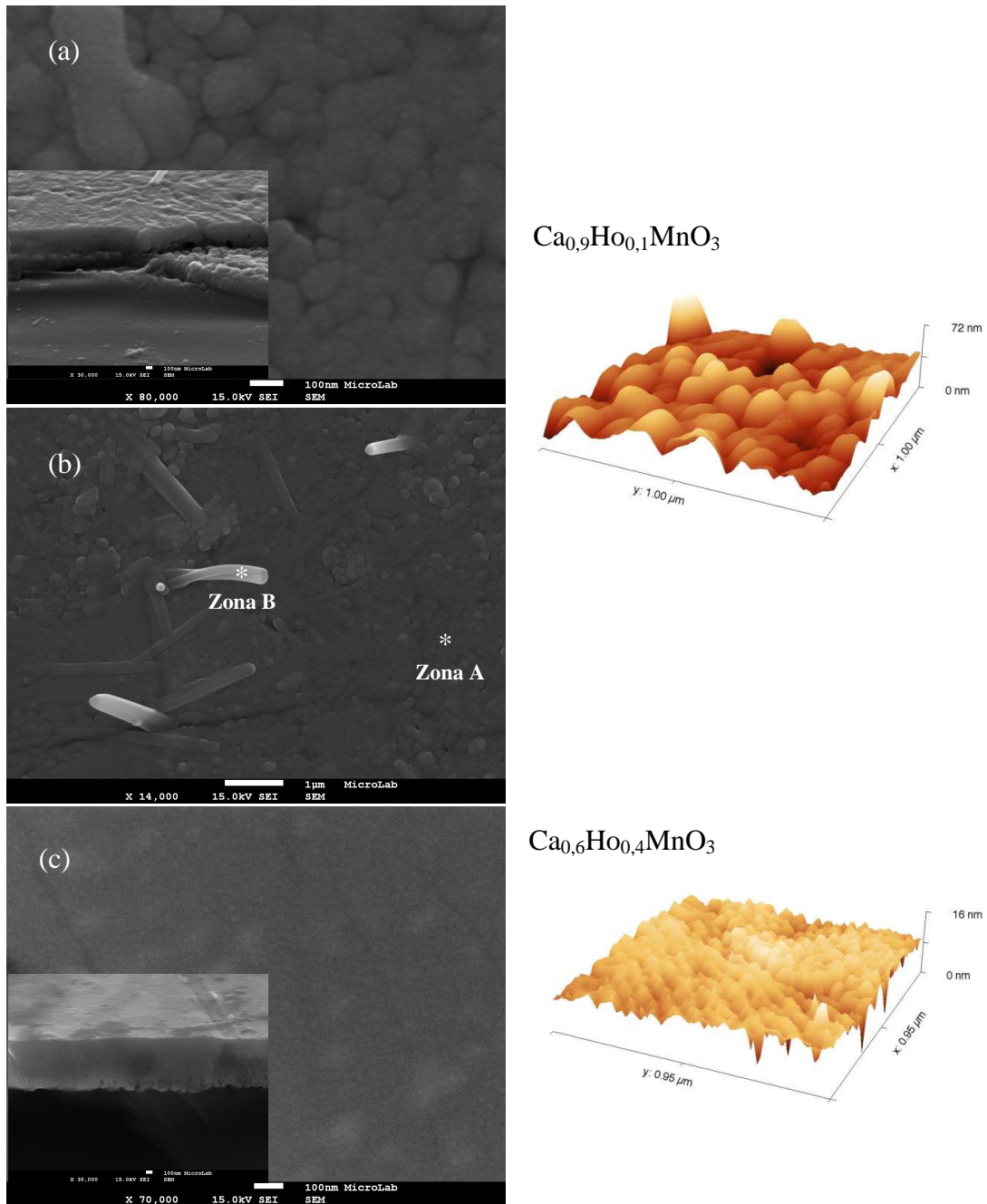


Figura 4.3 – Imagens de SEM (imagem de superfície (a) x 80,000, (b) x 14,000, (c) x 70,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo. Identificação de zona A e zona B da análise de EDS (ver tabela 4.2)

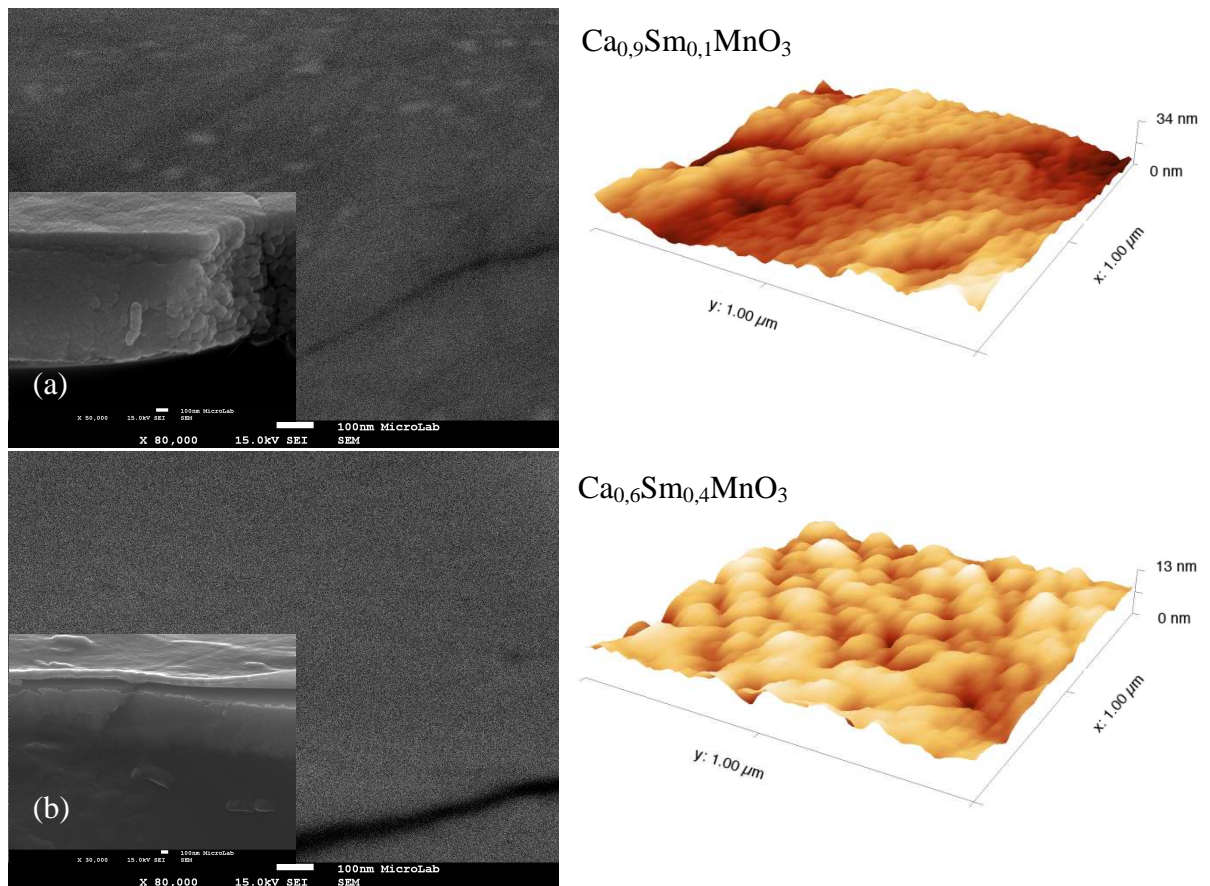


Figura 4.4 – Imagens de SEM (imagens da superfície ($\times 80,000$) e corte transversal ((a) $\times 50,000$ e (b) $\times 30,000$)) e de AFM dos filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,1$ e $x=0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo.

Pelas imagens de SEM e de AFM, (figura 4.2) verifica-se que o filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, obtido a partir do pó com $x=0$ (CaMnO_3), apresenta uma morfologia bastante homogênea e distinta dos restantes filmes, formada por muitos pilares coalescidos e pouco definidos, que formam nanogrãos orientados. Esta morfologia particular é devida à presença da fase maioritária $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, detectada por XRD.

No caso dos filmes obtidos a partir do pó de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnO}_3$, em que se detectou, por XRD, também o sistema bifásico, as imagens de SEM e AFM (figura 4.3 (a)) revelam igualmente uma morfologia diferente, visualizando-se aglomerados de grão formados por muitos nanogrãos coalescidos. Na imagem de SEM da figura 4.3 (b), que permite a análise de uma maior extensão da superfície do filme, é notório a presença de pilares compridos e bem definidos, atribuídos à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Finalmente, as imagens de SEM e AFM dos filmes contendo 40% de hólmio e as de 10 e 40% de samário (figuras

4.3 (c) e 4.4) mostram uma morfologia lisa, densa e homogênea com algumas fissuras. Estas fissuras podem ser causadas por tensões mecânicas, resultantes da diferença dos coeficientes de dilatação do substrato e do filme como consequência do tratamento térmico a que foram submetidos.

A partir das imagens de SEM de corte transversal e das imagens de AFM, foi possível estimar, respectivamente, a espessura e a rugosidade dos filmes, encontrando-se os valores obtidos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de espessura e rugosidade (R_{RMS}) dos filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$		$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$	
	Espessura / nm	R_{RMS} / nm	Espessura / nm	R_{RMS} / nm
0	657	5,4	657	5,4
0,1	745	9,3	1062	4,8
0,2	1086	5,1	947	2,2
0,3	851	5,4	901	3,4
0,4	915	1,5	809	1,8

Pela análise da tabela 4.1, verifica-se que os filmes apresentam espessuras da ordem do micrometro, notando-se apenas que os filmes, para os quais foram identificadas a presença simultânea das fases perovskite e $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (filmes obtidos a partir dos pós CaMnO_3 e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$), são os que exibem menor espessura. Este facto pode ser justificado pela presença das duas fases e à morfologia característica da fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ manifestada pelo crescimento de pilares.

Fazendo uma análise comparativa nota-se, dum modo geral, uma tendência para a diminuição do valor da rugosidade R_{RMS} com o aumento da % de substituição. Para ambos os sistemas $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$), o valor mais baixo de R_{RMS} foi obtido para $x=0,4$ e o mais para $x=0,1$. De referir que, o valor de R_{RMS} mais elevado (9,3 nm), estimado para os filmes preparados a partir do pó $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$, pode ser justificado pela presença da fase minoritária $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (visualizada como pilares nas imagens de SEM). Para os filmes, preparados a partir de alvos de pós de CaMnO_3 , obtiveram-se também valores de rugosidade elevados devido à morfologia, tipo pilares, que apresenta a fase maioritária $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ obtida para este filme.

Como os filmes depositados a partir do pó de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ apresentam, tal como já foi referido, um sistema bifásico, recorreu-se à análise de EDS de modo a obter informação qualitativa e semiquantitativa da composição das diferenças morfológicas observadas à superfície dos filmes. Assim, a partir das respectivas imagens de SEM identificaram-se duas zonas morfológicamente distintas, zona A e zona B (figura 4.3(b)), e os resultados da análise de EDS estão resumidos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores das percentagens atómicas dos elementos identificados através da análise de EDS do filme preparado a partir do pó de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ a $P=25$ W em substrato de quartzo

Elemento	Atómica % (Zona A - aglomerados)	Atómica % (Zona B - pilar)
Si*	41,84	36,92
Ca	15,33	16,73
Cr**	20,21	19,35
Mn	21,26	27,00
Ho	1,36	—
Razão Mn/(Ca+Ho)	1,27	1,61

* Substrato.

** Metalização do filme com crómio.

A análise química feita por EDS, indica que a zona A associada aos aglomerados de nanogrãos apresenta na sua composição cálcio, manganês e hólmio. A razão catiónica nas posições A e B da estrutura, $\text{Mn}/(\text{Ca}+\text{Ho})$, é de 1,27, valor próximo do esperado para uma fase tipo perovskite ($\text{Mn}/\text{Ca}=1$). Este resultado indica que esta zona corresponde então à fase maioritária com estrutura perovskite identificada por XRD. Por outro lado, na zona B, localizada num pilar, identifica-se apenas cálcio e manganês, resultando o valor de 1,61 para a razão Mn/Ca , valor muito próximo de 1,5 que é o valor correspondente à razão Mn/Ca para a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Assim, pode-se afirmar que os pilares correspondem à fase minoritária $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ identificada por XRD. Por outro lado, de referir que apenas na zona A foi identificado hólmio, o que leva a concluir que este catião vai preferencialmente para a fase com estrutura perovskite. Os desvios detectados nos valores da razão devem-se ao facto do feixe de electrões incidir não só a zona pretendida mas também a envolvente.

Para os filmes contendo hólmio $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$), devido à presença do sistema bifásico exibido pelos filmes com $x=0,1$, realizou-se uma caracterização complementar, recorrendo à microscopia electrónica de transmissão, de modo a avaliar a sua microestrutura. Os filmes mostram-se muito espessos e as imagens de TEM para

os filmes com 20, 30 e 40% de hólmio são muito idênticas, pelo que na figura 4.5 apresentam-se apenas as imagens obtidas para os filmes com as percentagens de 10 e 40, encontrando as restantes imagens no anexo F (figura F1).

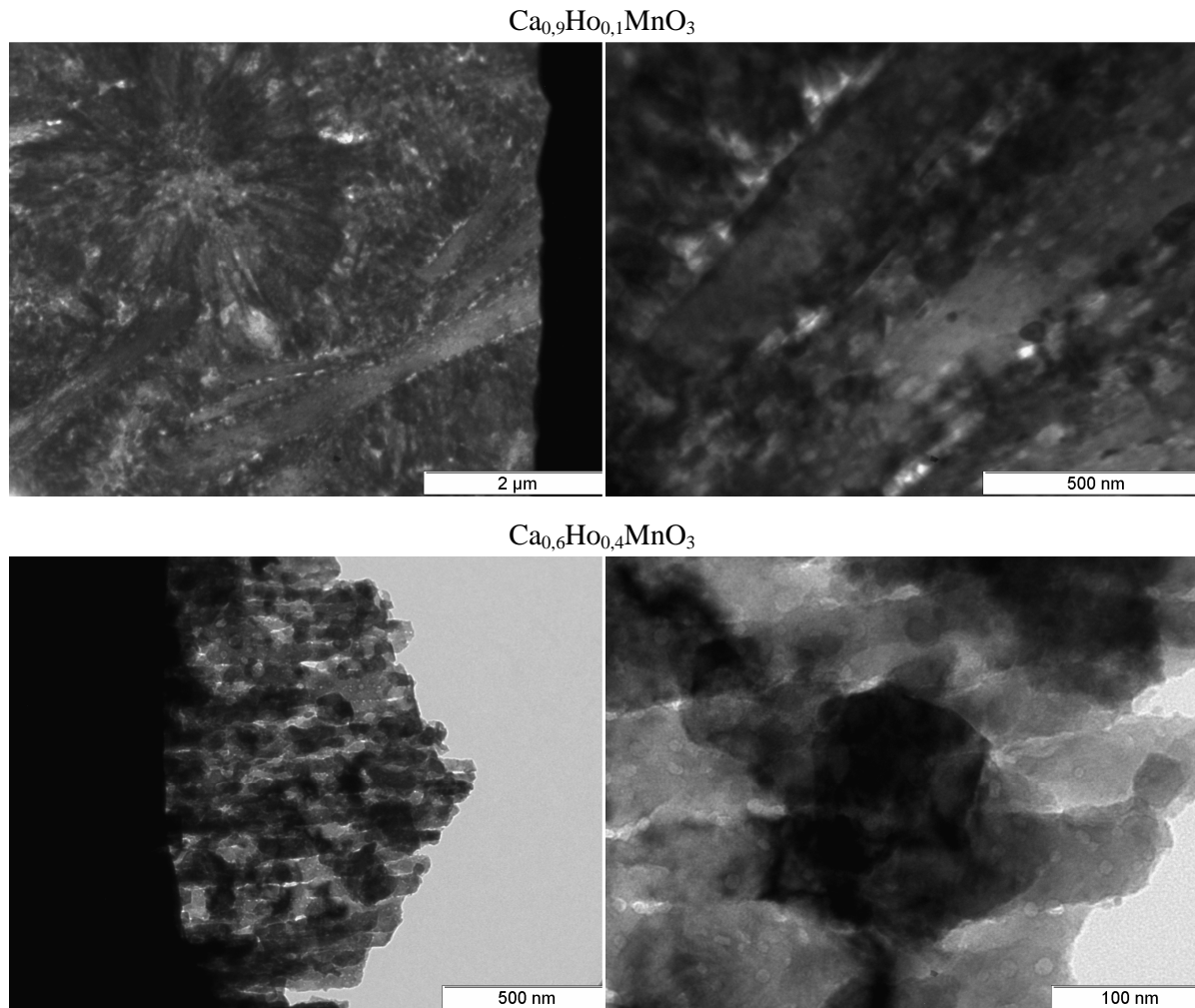


Figura 4.5 – Imagens de TEM dos filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ e de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ depositados, a $P=25$ W, em substrato de quartzo.

Pelas imagens de TEM, observa-se para o filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$, vários pilares, com comprimentos variáveis e com diâmetro médio de cerca de 300 nm, correspondentes à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, anteriormente identificada através das análises de XRD, SEM e EDS. As imagens obtidas para o filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ apresentam camadas densas sobrepostas, estando de acordo com a análise de SEM.

4.1.2 – Propriedades ópticas

A caracterização óptica dos filmes preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) foi efectuada com base nos espectros de reflectância difusa e posterior conversão da reflectância em absorção através da função de Kubelka-Munk, F_{KM} . O espectro de absorção do filme $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ está apresentado na figura 4.6, e dos restantes filmes estão apresentados no anexo G, figuras G1-G8. A determinação da energia do hiato óptico dos filmes foi efectuada traçando os gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}} h\nu)^2$ versus $h\nu$, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 2 (2.2.5). Os referidos gráficos estão representados na inserção das figuras 4.6 e G1-G8 (anexo G).

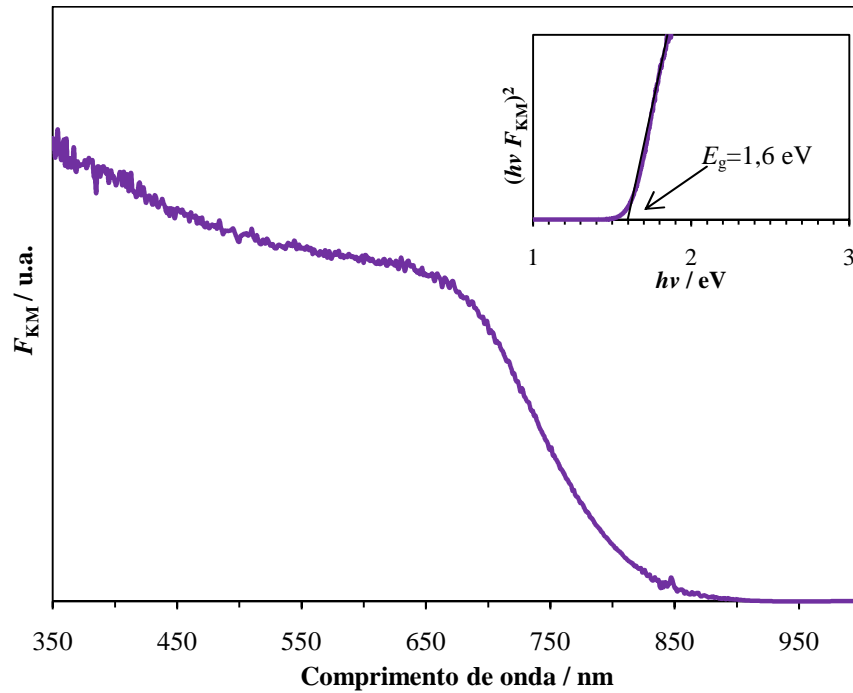


Figura 4.6 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em F_{KM} , do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositado a $P=25$ W em substrato de quartzo. Inserção: Gráfico da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}} h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico.

Como se pode observar nas figuras, a banda de absorção dos filmes está desviada para a zona do vermelho (comprimentos de onda maiores) o que indica que estes filmes apresentam uma energia do hiato óptico baixa relativamente à maioria de outros semicondutores. Os valores da energia do hiato óptico estão resumidos na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores da energia do hiato óptico para os filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), a $P=25$ W, em substrato de quartzo

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$
	E_g / eV	E_g / eV
0	2,4	2,4
0,1	1,6	1,6
0,2	1,7	1,9
0,3	1,8	2,4
0,4	1,8	2,8

Os valores de energia do hiato óptico obtidos para os filmes revelam que estes são activos na região do visível, pois apresentam energias do hiato óptico entre 1,6 e 2,8 eV. Estes valores de energia, em particular para os filmes contendo hólmio, são mais baixos que os reportados na literatura para compostos com estrutura tipo perovskites,^{62, 57, 58} evidenciando a possibilidade destes materiais poderem ser utilizados como fotocatalisadores sob irradiação visível de forma eficiente.

4.1.3 – Estudo da molhabilidade

Para caracterizar a molhabilidade dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$), foram feitas medidas de ângulos de contacto. Os resultados apresentados na tabela 4.4 resultam de uma média de 4 medidas de ângulos de contacto em locais diferentes na superfície do filme.

Tabela 4.4 – Valores dos ângulos de contacto para os filmes depositados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0 \leq x \leq 0,4$) a $P=25$ W em substrato de quartzo

x	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$
	Ângulo de contacto / °	Ângulo de contacto / °
0	99	99
0,1	94	98
0,2	89	91
0,3	98	74
0,4	75	89

Como se pode observar pela tabela 4.4, os valores dos ângulos de contacto obtidos estão entre 74 e 99 °, verificando-se um carácter hidrofílico para os filmes contendo 20% e

40% de hólmio e com 30% e 40% de samário ($CA < 90^\circ$) evidenciando a sua maior molhabilidade, isto é, maior facilidade do líquido espalhar-se ou molhar a superfície do filme. De uma forma geral, os filmes de hólmio apresentam ângulos de contacto ligeiramente menores que os de samário, à excepção dos filmes com 30% de hólmio, o que indica que a superfície destes filmes apresenta maior molhabilidade. De salientar que o filme de $Ca_2Mn_3O_8$ apresenta o maior ângulo de contacto, logo menor molhabilidade. Este facto pode ser atribuído à sua morfologia distinta, que apresenta nanogrãos formados por pilares coalescidos e pouco definidos.

4.2 - Filmes depositados a $P=15$ W a partir de alvos de pós de $Ca_{1-x}Ho_xMnO_3$ ($x=0$ e $x=0,1$)

Os filmes preparados a partir dos pós de $Ca_{1-x}Ho_xMnO_3$, com $x=0$ e $x=0,1$, usando uma potência aplicada de 25 W não apresentaram uma fase única com estrutura tipo perovskite, mas sim um sistema bifásico constituído, como se referiu, por uma fase perovskite e uma fase de $Ca_2Mn_3O_8$, em proporções diferentes consoante o valor de x . Com o objectivo de se obter a fase pura, foram testadas outras condições de deposição, nomeadamente a diminuição da potência aplicada para 15 W.

4.2.1 – Caracterização estrutural e morfológica

Na figura 4.7 apresentam-se os difractogramas obtidos para os filmes preparados a partir de pós de $Ca_{1-x}Ho_xMnO_3$ ($x=0$ e $x=0,1$) com uma potência aplicada de 15 W.

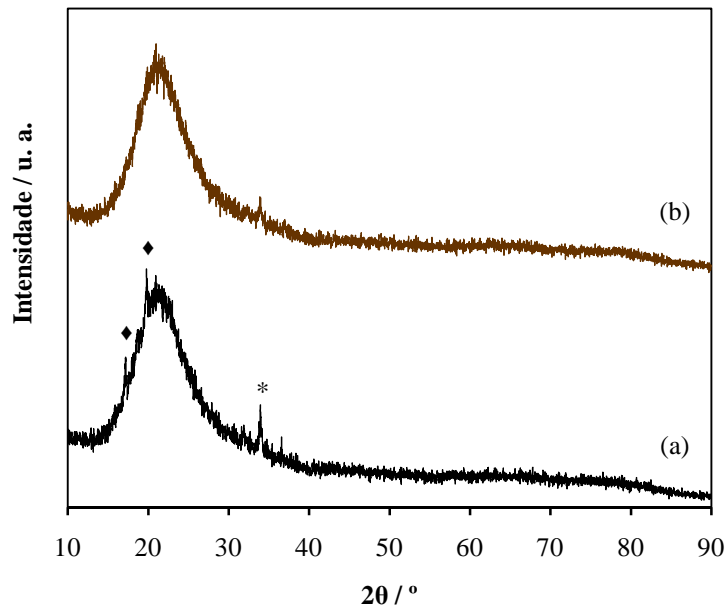


Figura 4.7 – Difractograma de raios-X dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ (a) $x=0$ e (b) $x=0,1$ com $P=15$ W e em substrato de quartzo. ((♦) corresponde à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e (*) corresponde à fase perovskite)

Pela figura 4.7 verifica-se que os filmes, nestas condições de deposição, apresentam baixa cristalinidade e as reflexões continuam a corresponder ao sistema bifásico: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e perovskite. No entanto, ao contrário do que aconteceu na deposição usando $P=25$ W, para $x=0,1$ a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ passou a ser maioritária. Por questão de simplificação, estes filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$, com $x=0$ e $x=0,1$, apesar de conterem duas fases, serão designados a seguir por $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($x=0$) e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ ($x=0,1$).

A caracterização morfológica dos filmes, realizada por SEM e AFM, permitiu obter as imagens apresentadas na figura 4.8.

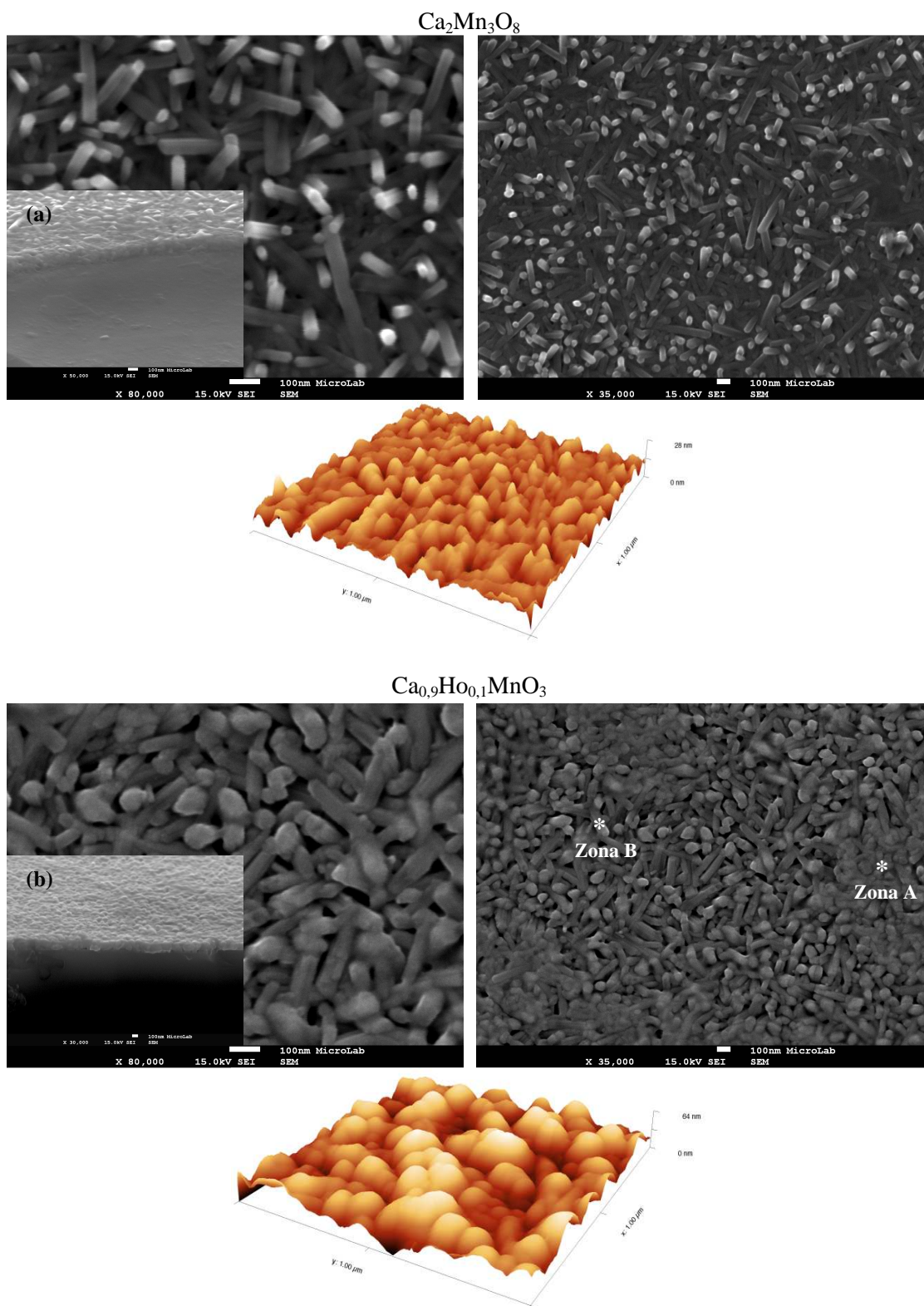


Figura 4.8 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000 e x 35,000) e corte transversal ((a) x 50,000 e (b) x 35,000)) e de AFM dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W em substrato de quartzo. Identificação de zona A e zona B na análise de EDS (ver tabela 4.6)

Pela análise das imagens de SEM da figura 4.8, verifica-se para ambos os filmes um crescimento de pilares que correspondem à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, pilares esses mais bem definidos e de menores dimensões para o filme preparado a partir do pó CaMnO_3 . Em simultâneo, também se observam zonas com uma morfologia pouco definida que se estendem sobre os pilares ou na base destes, respectivamente, para os filmes preparados a partir dos alvos de pós de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ e CaMnO_3 . Esta camada corresponde à fase minoritária com estrutura perovskite, detectada por XRD. As imagens de AFM, mostram que o filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apresenta uma morfologia com menor rugosidade que o filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$, o que está de acordo com a menor dimensão dos pilares.

A partir das imagens de SEM do corte transversal e das imagens de AFM, foi possível estimar a espessura e a rugosidade dos filmes, respectivamente, estando os valores obtidos apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores da espessura e da rugosidade (R_{RMS}) obtidos a partir das imagens de SEM e de AFM dos filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$), a $P=15$ W em substrato de quartzo

Filme	Espessura / nm	R_{RMS} / nm
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	201	2,9
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	188	10,9

Pela análise da tabela 4.5, verifica-se que ambos os filmes apresentam uma espessura baixa, o que pode ser atribuído ao menor valor de potência usada nestes ensaios, que faz diminuir a taxa de deposição e, conseqüentemente, a espessura. Por outro lado, observa-se uma diferença significativa nos valores de rugosidade estimados para ambos os filmes. Os filmes obtidos a partir do pó de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ apresentam uma rugosidade muito elevada, 10,9 nm, facto este que pode ser atribuído à sua morfologia, descrita como pilares com menor definição mas de maiores dimensões.

Para o filme preparado a partir dos pós de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$, realizou-se uma análise complementar de EDS, de forma a obter informação qualitativa e semiquantitativa da composição do filme nas zonas da superfície com diferentes morfologias (indicadas na figura 4.8). Os resultados estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores das percentagens atómicas dos elementos identificados através da análise de EDS do filme preparado a partir do pó de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ a $P=15$ W em substrato de quartzo

Elemento	Atómica % (Zona A)	Atómica % (Zona B - pilar)
Si*	44,17	46,19
Ca	19,58	19,90
Cr**	5,67	4,73
Mn	28,06	29,18
Ho	2,52	–
Razão Mn/(Ca+Ho)	1,27	1,47

* Substrato.

** Metalização do filme com cromo.

Pela tabela 4.6 verifica-se que a zona A apresenta na sua composição química cálcio, manganês e hólmio, numa razão catiónica Mn/(Ca+Ho) de 1,27 (~1), o que indica que esta zona é rica na fase perovskite. Pelo contrário, a zona B correspondente aos pilares só apresenta cálcio e manganês, numa razão catiónica de 1,47 (~1,5), o que mostra que os pilares são formados pela fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ detectada por XRD. Analogamente ao que se verificou para os mesmos filmes depositados a $P=25$ W, o hólmio vai preferencialmente para a fase perovskite. Como explicado anteriormente, estes desvios nos valores da razão devem-se ao facto do feixe de electrões incidir não só na zona pretendida mas também a envolvente.

Para estudar a microestrutura relativa à forma e ao diâmetro dos pilares que constituem os filmes recorreu-se à microscopia electrónica de transmissão. As imagens obtidas estão apresentadas na figura 4.9.

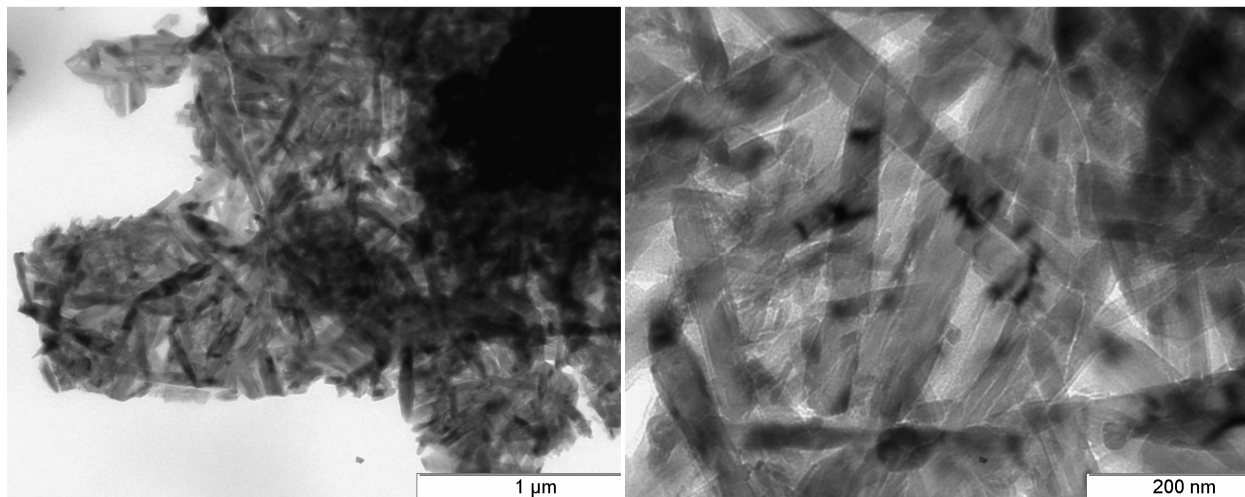


Figura 4.9 – Imagens de TEM do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ depositado a $P=15$ W em substrato de quartzo.

Pelas imagens de TEM, observam-se vários pilares dispostos uns sobre os outros, com comprimentos variáveis e com diâmetro médio de cerca de 40 nm.

4.2.2 – Propriedades ópticas

A caracterização óptica dos filmes foi realizada com base nos espectros de reflectância difusa e posterior conversão da reflectância em absorção através da função de Kubelka-Munk, F_{KM} . Na figura 4.10 e no anexo G apresentam-se os espectros de absorção dos filmes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ preparados usando $P=15$ W, respectivamente. A determinação da energia do hiato óptico foi efectuada traçando os gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}} hv)^2$ versus $h\nu$, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 2 (2.2.5). Os referidos gráficos estão representados na inserção das figuras 4.10 e G9 (anexo G).

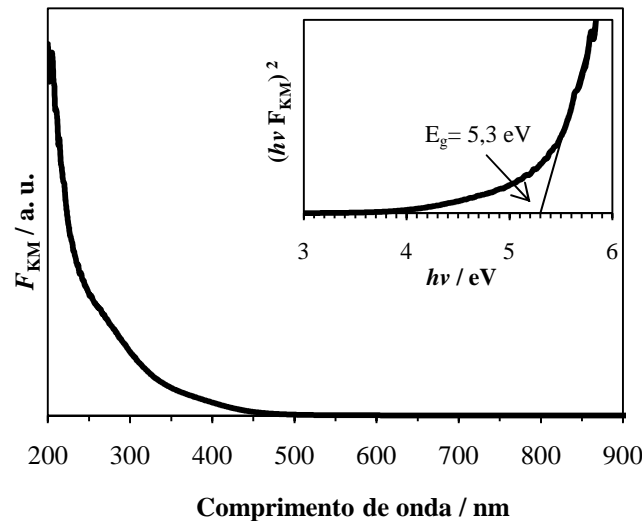


Figura 4.10 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em F_{KM} . Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ depositado a $P=15$ W em substrato de quartzo.

Pela análise das figuras, verifica-se que a banda de absorção está desviada para comprimentos de onda menores (zona do azul), o que indica que estes filmes apresentam uma energia do hiato óptico relativamente elevada quando comparada com os restantes filmes contendo samário ou hólmio. Os valores calculados da energia do hiato óptico estão resumidos na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores da energia do hiato óptico para os filmes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W em substrato de quartzo

Filme	E_g / eV
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	5,3
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	4,6

Embora os valores da energia do hiato óptico sejam elevados, estes resultados não condicionam a utilização destes materiais como fotocatalisadores, pois estes filmes apresentam uma morfologia peculiar formada por pilares de diferentes dimensões, o que pode constituir uma vantagem para a aplicação em fotocatalise.

4.2.3 – Estudo da molhabilidade

Para estudar a molhabilidade dos filmes foi feita a medida de ângulos de contacto. Os resultados obtidos, apresentados na tabela 4.8, são uma média de 4 medidas de ângulo de contacto em diferentes locais na superfície do filme.

Tabela 4.8 – Valores dos ângulos de contacto para os filmes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W em substrato de quartzo

Filme	Ângulo de contacto / °
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	84
$\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$	98

Pela análise da tabela, verifica-se que os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$, apresentam um carácter hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. Estes resultados indicam que o filme formado essencialmente pela fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apresenta maior molhabilidade, provavelmente devido às suas características morfológicas.

4.3 – Aplicação ambiental

Como referido anteriormente, pretendeu-se com este trabalho preparar catalisadores e estudar a sua fotoactividade em ensaios de fotodegradação do corante rodamina 6G. Foram realizados estudos da fotoactividade dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, preparados a partir de pós de CaMnO_3 com a potência aplicada de 15 W e dos sistemas imobilizados $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$) preparados com a potência aplicada de 25 W. De salientar, que embora os filmes formados pela fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apresentem uma energia de hiato óptico elevada, também foram testados devido à sua morfologia distinta (maioritariamente constituída por pilares) o que pode favorecer a fotodegradação.

Tal como referido no capítulo 2 (2.3) todos os ensaios de fotodegradação tiveram a duração de 4 horas e as amostras recolhidas ao longo do tempo foram analisadas por espectroscopia de UV-vis.

4.3.1 – Estudo da fotoatividade dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

Na figura 4.11 apresenta-se o espectro de UV-vis do ensaio de fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G utilizando os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ preparados com a potência aplicada de 15 W. Os espectros de UV-vis da fotólise estão apresentados no anexo H (fig. H1).

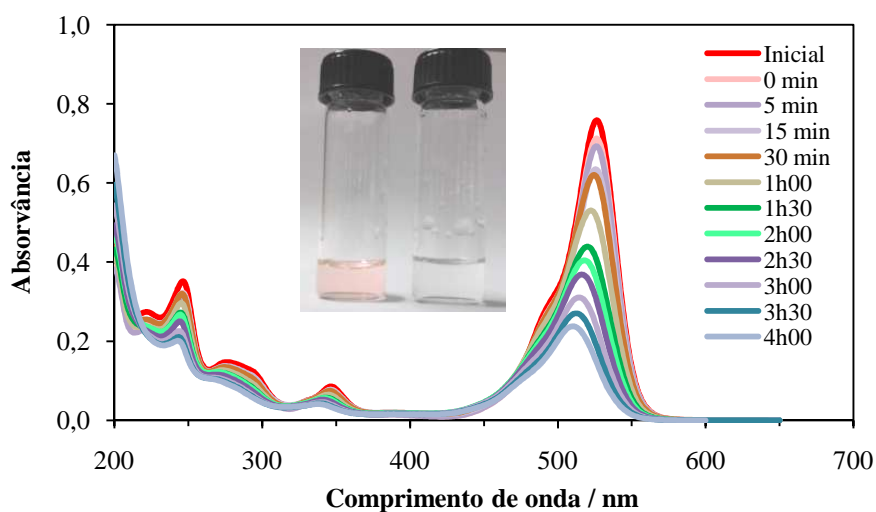


Figura 4.11 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) como fotocatalisador. Inserção: Representação fotográfica da solução Rh6G inicial e após 4 h de irradiação com luz visível.

Pela análise dos espectros de UV-vis, da figura 4.11, verifica-se uma diminuição do valor de absorvância das bandas típicas do corante Rh6G, a 526, 343 e 276 nm, o que indica uma descoloração da solução aquosa de Rh6G.

Usando os dados dos espectros de UV-vis obtidos após o ensaio de degradação para o valor de absorvância máxima a $\lambda=526$ nm (comprimento de onda responsável pelo cor do corante), é possível representar graficamente as curvas de fotodegradação de 175 mL da solução aquosa 5 ppm de Rh6G ao longo do tempo (figura 4.12). Como $t=0$ h representa o instante em que a lâmpada foi ligada, representou-se o tempo de adsorção do Rh6G pelo fotocatalisador no escuro que, durou 1 hora, por $t=-1$ h.

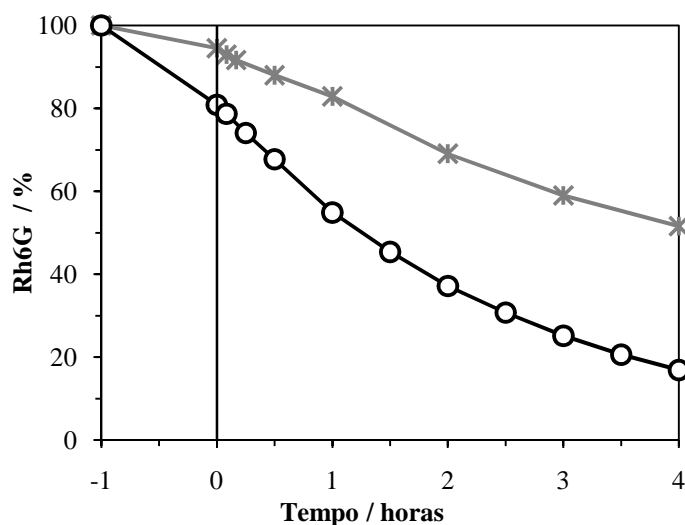


Figura 4.12 – Variação da percentagem de degradação de Rh6G durante a fotodegradação usando os filmes de (○) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) como fotocatalisadores, (*) fotólise.

Pela análise da figura 4.12 verifica-se que os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ adsorvem 19,1% de Rh6G, e degradam 83,1% de Rh6G ao fim de 4 h de irradiação com luz visível, valor muito superior ao alcançado após o ensaio de fotólise (sem catalisador) que foi de 48,4%. Esta mesma percentagem de degradação é alcançada ao fim de ~1 h utilizando catalisador.

Através dos resultados obtidos, é também possível estudar a cinética da degradação fotocatalítica do corante, aplicando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH)¹³⁴ que se baseia na representação gráfica de $\ln(A_0/A)$ em função do tempo de irradiação. Os gráficos obtidos estão ilustrados na figura 4.13.

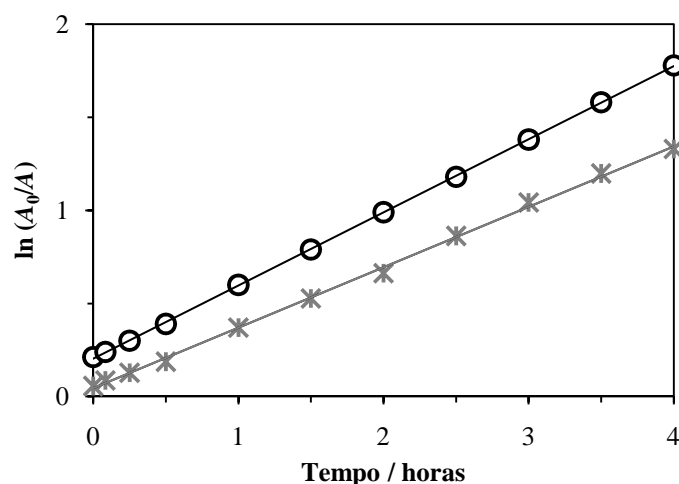


Figura 4.13 – Relação entre $\ln(A_0/A)$ e o tempo de degradação, utilizando os filmes de (○) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15\text{ W}$) como fotocatalisadores, (*) fotólise.

A partir dos resultados apresentados na figura 4.13 e do declive das rectas, é possível determinar o valor da constante de velocidade para cada uma das reacções de degradação. As constantes de correlação calculadas para as rectas são, $R^2=0,9999$, e $0,9978$ e as constantes de velocidade de fotodegradação do corante Rh6G são, $0,3926\text{ h}^{-1}$ e $0,1541\text{ h}^{-1}$, para os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e para a fotólise, respectivamente. Verifica-se que a degradação da Rh6G e a velocidade de reacção usando os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ é superior à do ensaio de fotólise, o que revela a eficiência do catalisador.

De modo a avaliar a estabilidade dos filmes após o ensaio de degradação, recorreu-se à difracção de raios-X e registaram-se, também, os espectros de DRIFTS. Os difractogramas e os espectros de DRIFTS dos filmes antes e após a degradação são apresentados nas figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

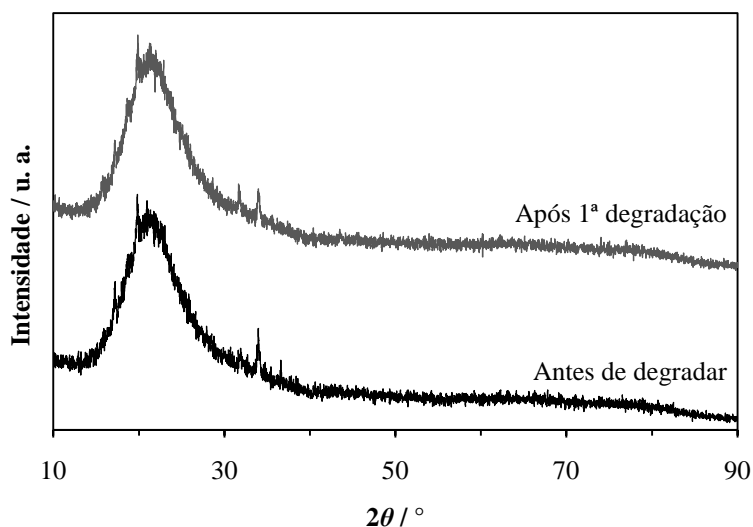


Figura 4.14 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) antes e após o ensaio de degradação.

Pela análise dos difractogramas obtidos (figuras 4.14) verifica-se que a estrutura cristalina do filme se mantém após a degradação, não sofrendo alterações. Nota-se apenas um ligeiro aumento da intensidade de alguns picos de difracção, o que pode ser atribuído à energia da fonte de radiação utilizada que promove um aumento da cristalinidade.

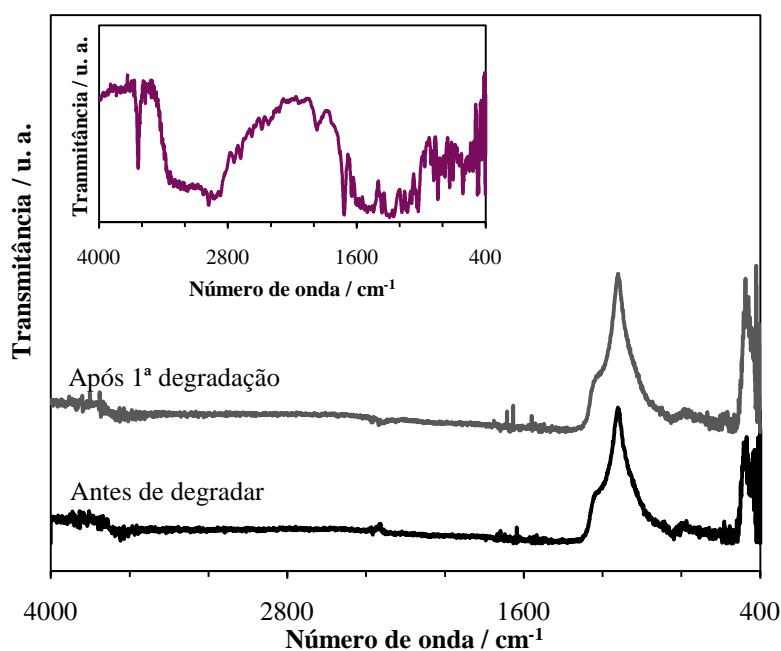


Figura 4.15 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($P=15$ W) antes e após o ensaio de degradação.
Inserção: Espectro de DRIFTS do corante Rh6G em pó.

A análise dos espectros de DRIFTS permite afirmar que o filme se mantém estável após o ensaio de degradação, não sofrendo alterações significativas perceptíveis por DRIFTS. Por comparação com o espectro obtido para o corante Rh6G (inserção da figura 4.15), verifica-se que o corante adsorvido no filme é posteriormente degradado.

4.3.2 – Estudo da fotoactividade dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$)

4.3.2.1 – Ensaio de fotodegradação

Na figura 4.16 apresenta-se, a título de exemplo, o espectro de UV-vis do ensaio de fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G usando os filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ preparados usando a potência de 25 W. Os espectros de UV-vis dos ensaios de degradação usando os restantes filmes estão apresentados no anexo H (fig. H2-H8).

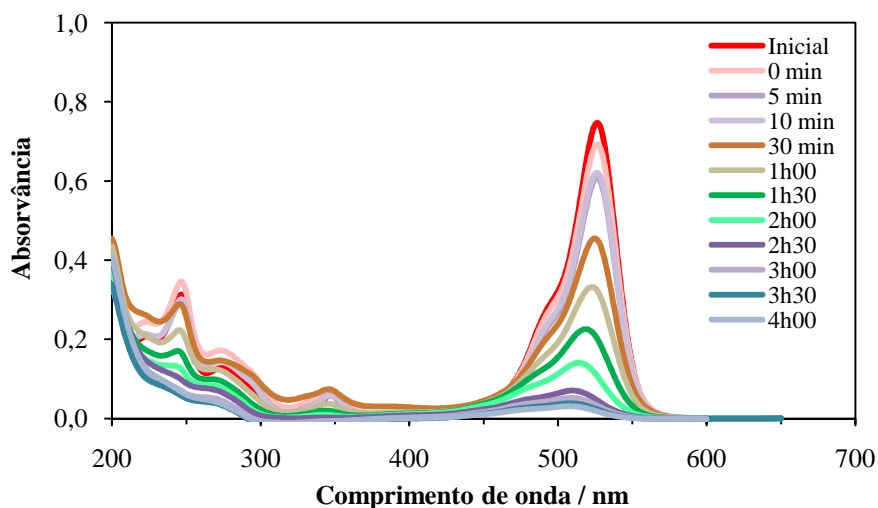


Figura 4.16 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando os filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisadores.

Pela análise da figura 4.16 verifica-se que a solução aquosa de 5 ppm de Rh6G é degradada ao fim de 4 h, pois observa-se uma grande diminuição do valor de absorvância das bandas típicas do corante Rh6G, a 526, 343 e 276 nm, indicativa do aumento da eficiência destes filmes comparativamente com os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

Usando o procedimento idêntico ao referido no ponto 4.3.1, é possível representar graficamente as curvas de fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G ao longo do tempo, utilizando como fotocatalisadores os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) (figuras 4.17).

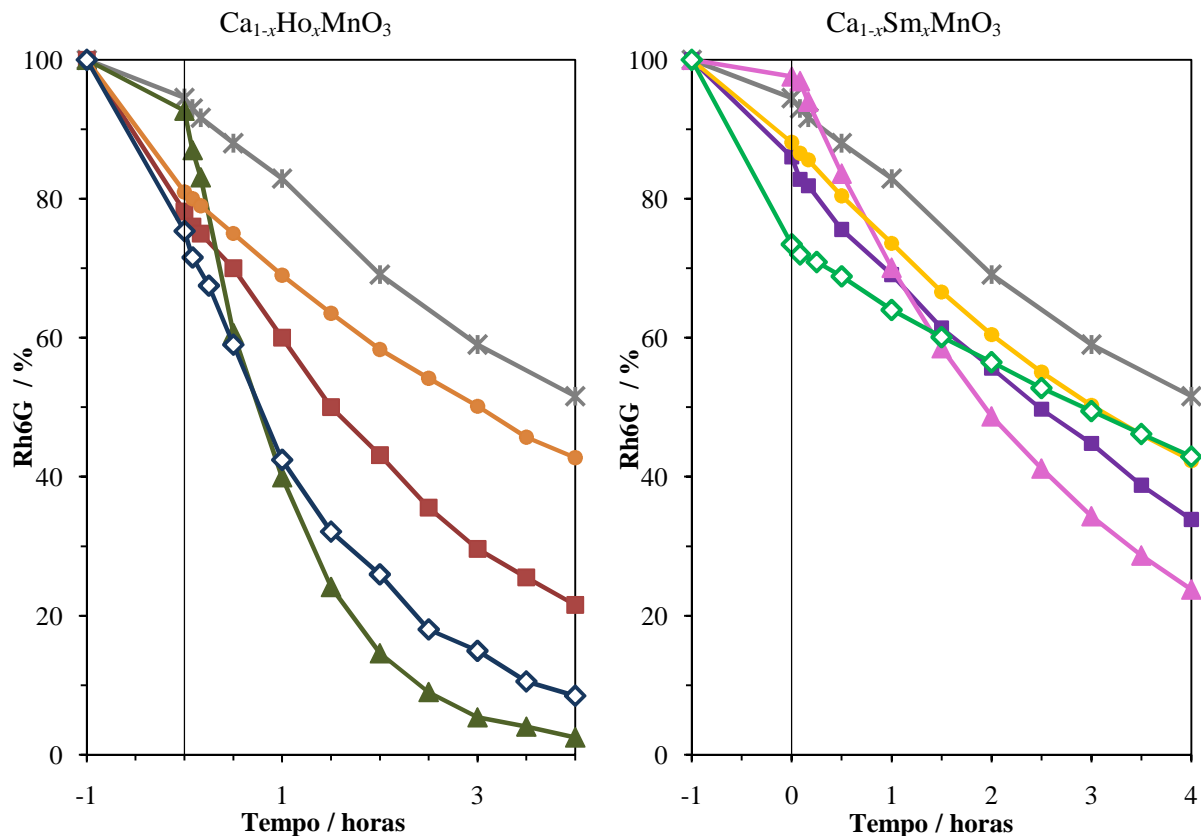


Figura 4.17 – Variação da percentagem de degradação de Rh6G durante a fotodegradação usando os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm) ($P=25\text{ W}$), (■) $x=0,1$, (▲) $x=0,2$, (●) $x=0,3$ e (◇) $x=0,4$ como fotocatalisadores, (*) fotólise.

Pela análise desta figura, e considerando o efeito do tipo de catião substituído, verifica-se, de uma forma geral, que os filmes contendo hólmio apresentam melhores resultados para a degradação do corante Rh6G. Observa-se também que os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ com $x=0,4$, adsorvem maior quantidade de Rh6G, 24,6% e 26,6%, para $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$, respectivamente, e que os filmes com 20 % de substituição, adsorvem a menor quantidade, 7,3% e 2,4%, para $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$, respectivamente.

Uma visão global dos gráficos permite afirmar que, após o ensaio de fotólise, ao fim de 4h de irradiação com luz visível, a % de degradação do corante Rh6G é apenas 48,4%. Esta mesma percentagem de degradação é atingida ao fim de ~1 h, quando se utiliza os filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ e de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$, e no caso do samário ao fim de ~2 h usando os filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$.

No caso dos filmes contendo hólmio, constata-se que os valores de % degradação mais elevados de 91,5% e 97,5%, são obtidos para as composições $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$, respectivamente. O menor valor foi exibido para os filmes de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ que apresentam uma percentagem de degradação de 57,3% de Rh6G. Considerando os filmes contendo samário, verifica-se que para os filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ a percentagem de degradação é a mais elevada, 76,3%, e que o filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ apresenta a menor percentagem de degradação, 57,1%.

Analisando comparativamente as duas séries de filmes, e considerando apenas o efeito da percentagem de substituição, pode-se constatar que os melhores resultados de degradação do corante Rh6G são observados para os filmes com 20% de substituição. Perante estes resultados pode concluir-se que os filmes que apresentam menor adsorção inicial do corante, são aqueles que mostram melhor actividade fotocatalítica, em cada série.

Por outro lado, é também possível estudar a cinética das reacções de degradação fotocatalíticas do corante, representado graficamente $\ln(A_0/A)$ em função do tempo de irradiação. Os gráficos obtidos, utilizando como fotocatalisadores os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Sm}$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$), estão apresentados na figura 4.18.

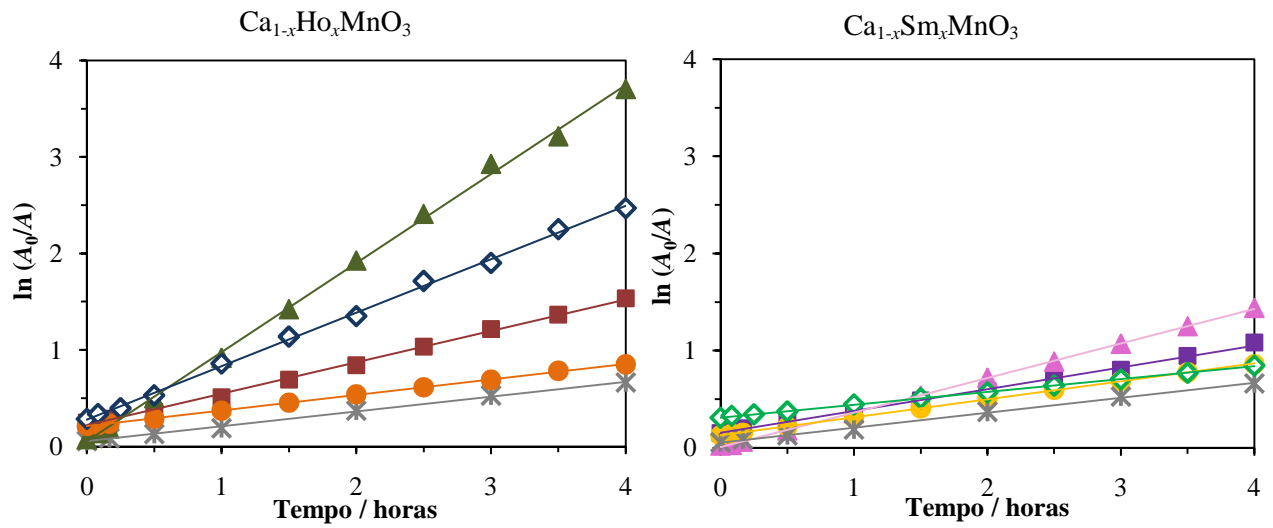


Figura 4.18 – Relação entre $\ln(A_0/A)$ e o tempo de degradação, utilizando os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm) ($P=25\text{ W}$), (\blacksquare) $x=0,1$, (\blacktriangle) $x=0,2$, (\bullet) $x=0,3$ e (\diamond) $x=0,4$ como fotocatalisadores, (*) fotólise.

A partir dos resultados, apresentados na figura 4.18, obtém-se as constantes de velocidade para cada reacção de degradação através do declive da recta, e cujos valores encontram-se resumidos na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores da percentagem de degradação ao fim de 4 h de irradiação e da cinética das degradações fotocatalíticas, utilizando como fotocatalisadores os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) preparados a $P=25\text{ W}$

	x	% degradação	R^2	K / h^{-1}
$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	0,1	78,4	0,9977	0,3250
	0,2	97,5	0,9986	0,9230
	0,3	57,3	0,9997	0,1616
	0,4	91,5	0,9984	0,5542
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$	0,1	66,1	0,9974	0,2242
	0,2	76,3	0,9998	0,3558
	0,3	57,7	0,9997	0,1854
	0,4	57,1	0,9996	0,1323
Fotólise		48,4	0,9978	0,1541

Considerando a tabela 4.9, verifica-se que para a mesma percentagem de substituição, os filmes contendo hólmio apresentam melhores resultados como catalisadores, com excepção dos filmes com $x=0,3$ em que os resultados são praticamente iguais para os

dois sistemas. Globalmente, as reacções de fotodegradação são muito mais rápidas quando se usa os filmes contendo hólmio como fotocatalisadores.

A maior eficiência na fotodegradação da Rh6G manifestada pelos filmes contendo hólmio pode ser devido à sua menor energia do hiato óptico e à maior rugosidade. O catalisador mais eficiente é o $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ (degrada 97,5% de Rh6G com uma constante de velocidade de $0,9230 \text{ h}^{-1}$) que apresenta uma energia de hiato óptico de 1,7 eV e rugosidade de 5,1 nm. Outro fotocatalisador também muito promissor é o $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ que, embora apresente uma menor rugosidade ($R_{\text{RMS}}=1,5 \text{ nm}$), tem uma energia de hiato óptico baixa (1,8 eV) e o menor valor do ângulo de contacto (75°) que lhe confere um carácter hidrofílico.

Após os ensaios de fotodegradação, a estabilidade dos filmes foi avaliada recorrendo à difracção de raios-X e aos espectros de DRIFTS. Os difractogramas do filme de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ antes e após a degradação são apresentados nas figuras 4.19 e para os restantes filmes encontram-se no anexo I (figuras I1-I7).

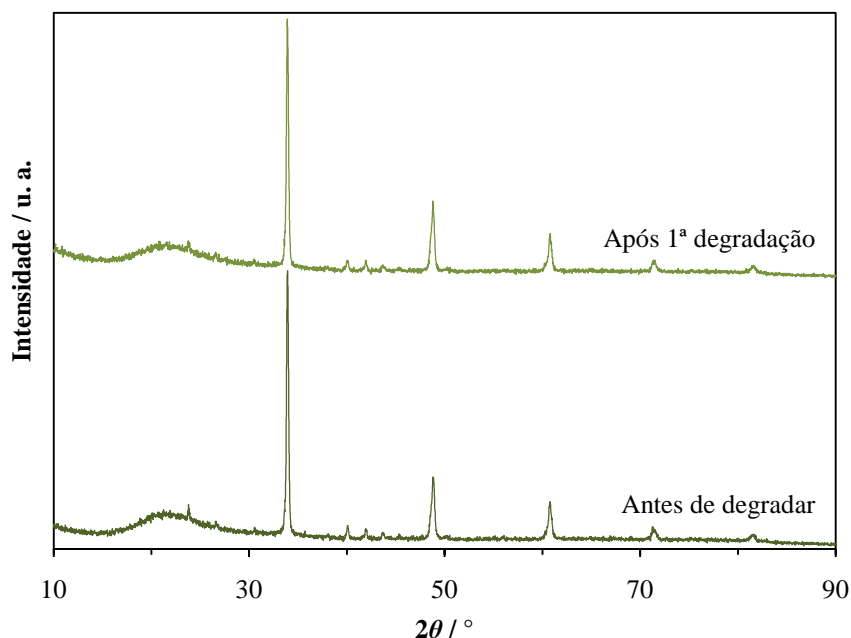


Figura 4.19 – Difractograma de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25 \text{ W}$) antes e após o ensaio de degradação.

A análise dos difractogramas permite afirmar que a estrutura cristalina dos filmes após a degradação se mantém, não se observando alterações. Nota-se apenas uma ligeira

variação da intensidade de alguns picos de difracção, o que pode ser atribuído à energia da fonte de radiação utilizada nos ensaios de fotodegradação que pode promover um aumento da cristalinidade.

Na figura 4.20 apresentam-se os espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ e do corante Rh6G (em pó) e no anexo J (figuras J1-J7) encontram-se os espectros dos restantes filmes.

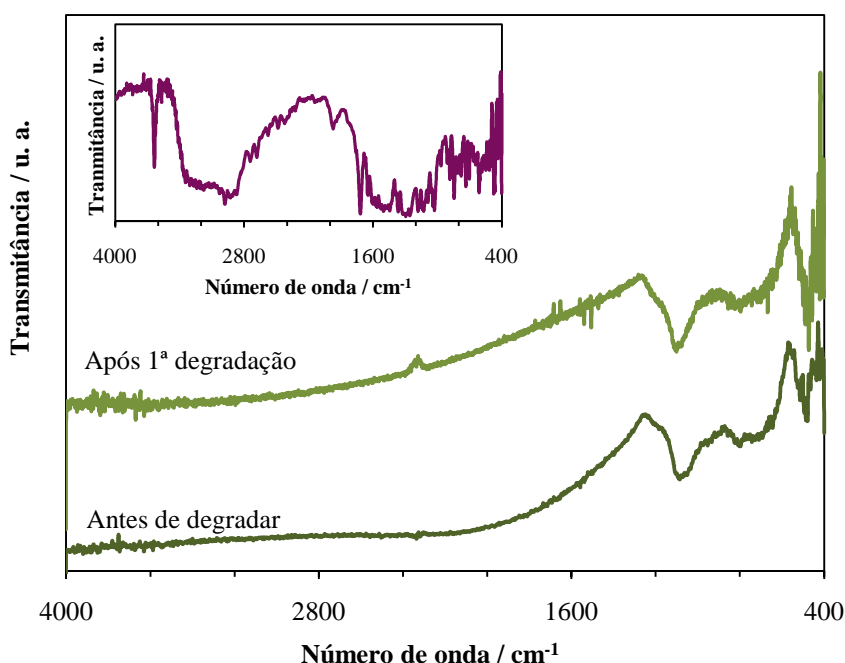


Figura 4.20 – Espectros de DRIFTS do filme $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação. Inserção: Espectro de DRIFTS do corante Rh6G em pó.

Pela análise destes espectros verifica-se que os filmes se mantiveram estáveis após o ensaio de degradação, não sofrendo alterações significativas detectáveis por DRIFTS. Por comparação do espectro após o ensaio de degradação com o obtido para o corante Rh6G (inserção da figura 4.20), verifica-se que o corante inicialmente adsorvido à superfície do filme sofre degradação posterior. Comportamento idêntico é observado para os restantes filmes.

4.3.2.2 – Ensaios de reutilização

Pretendeu-se ainda estudar a reutilização dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$), de forma a avaliar a eficiência e estabilidade dos filmes em ensaios de fotodegradação sucessivos utilizando luz visível. Neste contexto, escolheu-se, entre os dois filmes que apresentava maior percentagem de degradação, o filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$. Assim, utilizando os mesmos filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ realizaram-se três ensaios de fotodegradação sucessivos, usando uma solução de 5 ppm (175 mL) do corante Rh6G nova no início de cada ensaio. Os ensaios tiveram também duração de 4 h e as amostras recolhidas ao longo do tempo foram analisadas por espectroscopia de UV-vis.

Recorrendo aos dados dos espectros de UV-vis (figuras H8-H10 apresentadas no anexo H) obtidos após cada degradação é possível traçar as curvas de fotodegradação de Rh6G ao longo do tempo, apresentadas na figura 4.21.

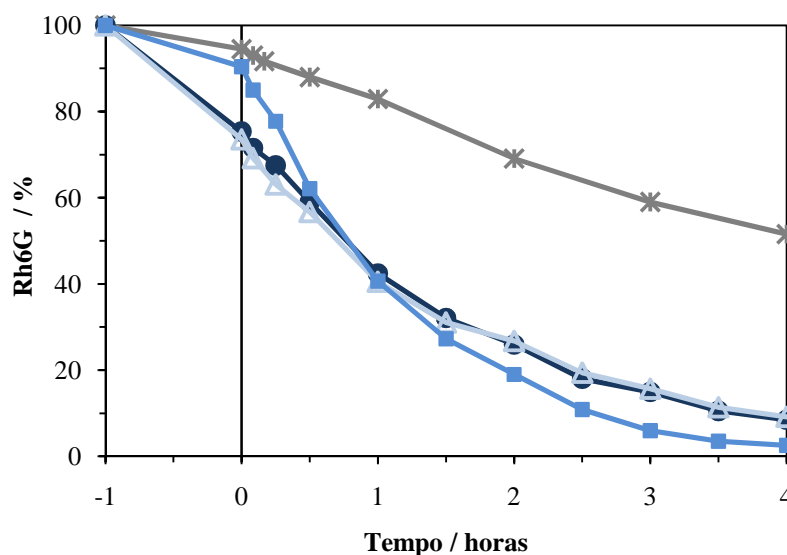


Figura 4.21 – Variação da percentagem de degradação de Rh6G durante as fotodegradações usando os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25\text{ W}$) como fotocatalisadores. ((●) 1ª, (△) 2ª e (■) 3ª degradações e (*) fotólise)

Pela análise da figura 4.21 conclui-se que na 1ª e na 2ª degradação houve maior adsorção, 24,6 e 26,5%, respectivamente, e na 3ª degradação a adsorção foi de 9,6%. Verifica-se também que ao fim de 4 h os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$, após os três ensaios de fotodegradação realizados, continuam eficientes na degradação do corante Rh6G. As

percentagens de degradação nos três ensaios foram de 91,5; 90,8 e 97,5% na 1^a, 2^a e 3^a degradações, respectivamente. Nota-se que da 1^a para a 2^a degradação os filmes apresentam uma diminuição de aproximadamente 1%. Após a 3^a degradação observa-se um aumento de 6% na eficiência de degradação do corante Rh6G comparativamente ao valor obtido após a 1^a degradação.

Pode concluir-se que os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ao fim de 4 h de fotodegradação com radiação visível são estáveis e eficientes na degradação do corante Rh6G, mantendo a eficiência ao longo das três degradações.

Na figura 4.22 estão apresentados os gráficos referentes à cinética das degradações fotocatalíticas do corante Rh6G.

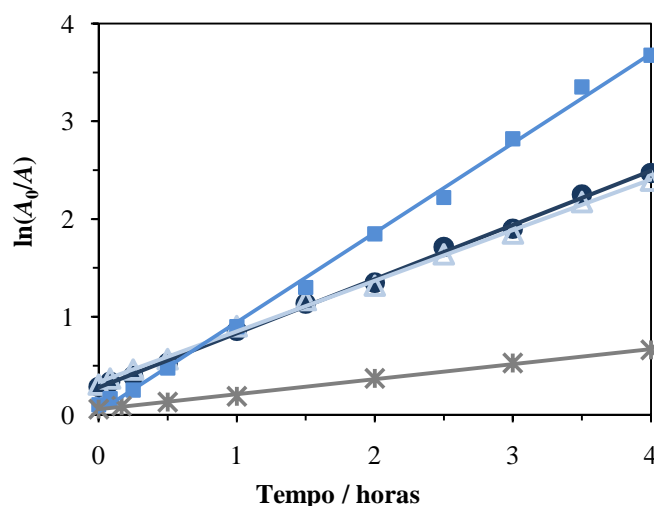


Figura 4.22 – Relação entre $\ln(A_0/A)$ e o tempo de degradação, utilizando os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador. ((●) 1^a, (△) 2^a e (■) 3^a degradações e (*) fotólise)

A partir dos resultados apresentados na figura 4.22 obtêm-se as constantes de correlação para as rectas, $R^2=0,9984$; $0,9977$ e $0,9973$ e as constantes de velocidade de fotodegradação do corante Rh6G, $0,5542 \text{ h}^{-1}$; $0,5186 \text{ h}^{-1}$ e $0,9162 \text{ h}^{-1}$, para a 1^a, 2^a e 3^a degradações, respectivamente. Conclui-se que a degradação da Rh6G e a velocidade de reacção usando com catalisador os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ foram reprodutíveis nos três ensaios de degradação, o que indica que estes filmes não perdem a sua eficiência fotocatalítica após sucessivos ensaios e que podem ser reutilizados.

A estabilidade dos filmes após cada degradação foi avaliada por difracção de raios-X e espectros de DRIFTS. Os difractogramas e os espectros obtidos após cada degradação estão apresentados nas figuras 4.23 e 4.24, respectivamente.

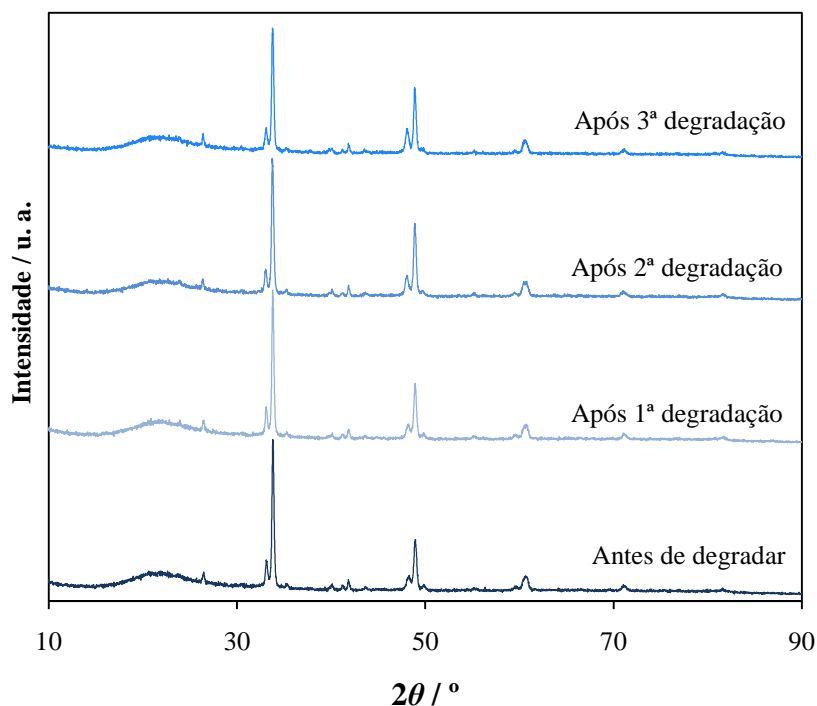


Figura 4.23 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes de degradar e após cada degradação.

Pela análise da figura 4.23, verifica-se que a estrutura cristalina do filme se mantém estável após três ensaios de degradação sucessivos, não sofrendo alterações.

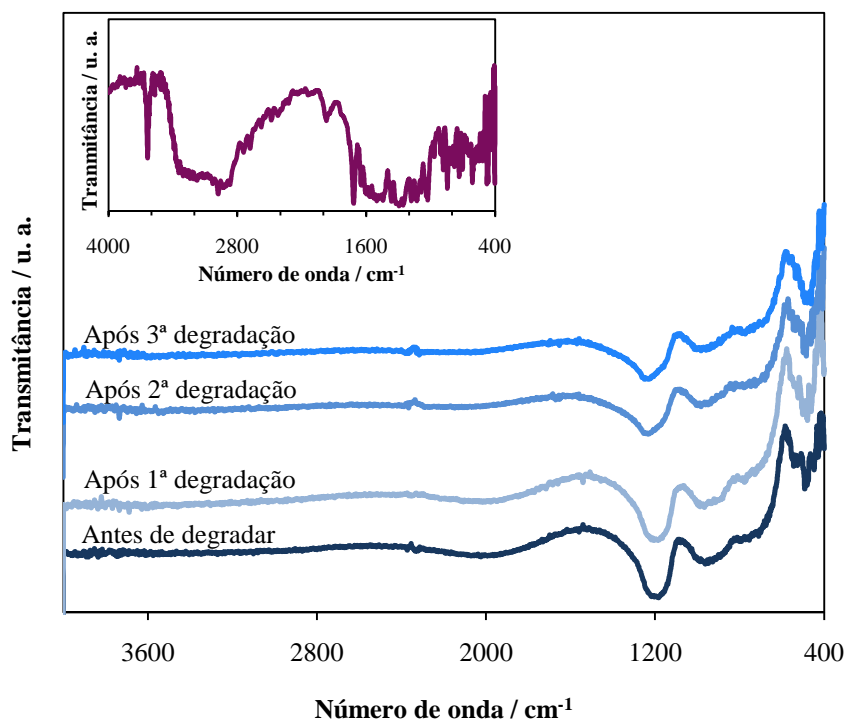


Figura 4.24 – Espectro de DRIFTS do filme $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25\text{ W}$) antes de degradar e após cada degradação. Inserção: Espectro de DRIFTS do corante Rh6G em pó.

Pela análise dos espectros de DRIFTS (figura 4.24), verifica-se que o filme $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ se mantém estável ao longo das três degradações, não exibindo alterações perceptíveis por DRIFTS. Por comparação dos espectros após os ensaios de degradação com o obtido para o corante Rh6G em pó (inserção da figura 4.24), verifica-se que à superfície do filme não existe Rh6G adsorvida.

A estabilidade do filme foi também avaliada por SEM. Na figura 4.25 apresentam-se as imagens de SEM do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ antes de degradar e após a 3ª degradação.

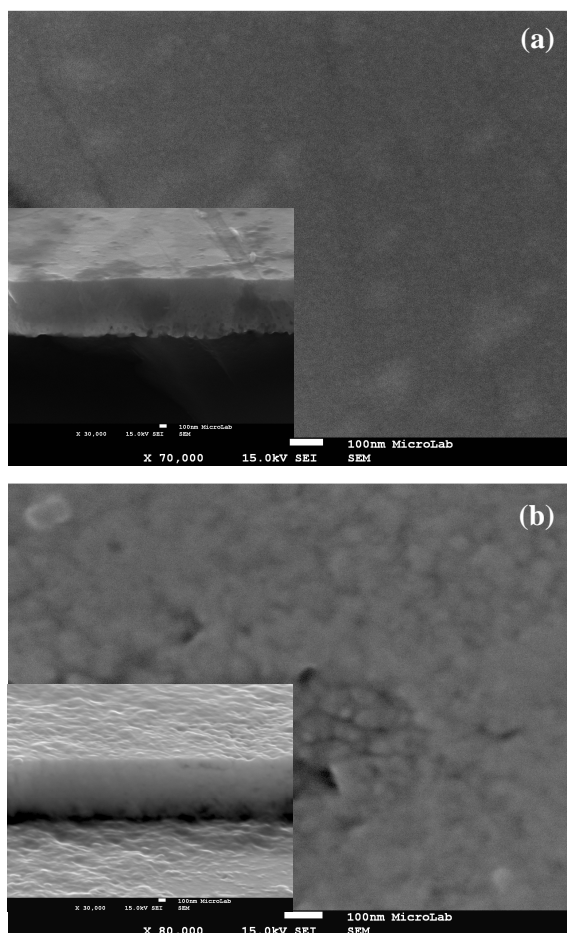


Figura 4.25 – Imagens de SEM (imagens da superfície ((a) x 70,000 e (b) x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) do filme de $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($P=25\text{ W}$) (a) antes de degradar e (b) após a 3ª degradação.

Pela análise das imagens de SEM (figura 4.25) não se observam alterações significativas na morfologia, após a 3ª degradação, embora se note, que a superfície do filme apresenta uma morfologia menos plana, sendo evidentes alguns aglomerados de grão. A presença destes aglomerados poderá aumentar a área de contacto do filme com a solução de corante, o que muito provavelmente terá contribuído para a maior percentagem de degradação obtida no 3º ensaio.

4.4 – Conclusões

Na tabela 4.10 encontram-se resumidos os resultados obtidos a partir das diferentes técnicas e dos ensaios de fotodegradação para os filmes preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) com $P=25$ W e para os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,1}\text{Ho}_{0,9}\text{MnO}_3$ depositados a $P=15$ W.

Tabela 4.10 – Resumo dos resultados obtidos para os filmes preparados com $P=25$ W a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$) e de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$) a $P=15$ W

	P / W	x	Espessura / nm	R_{RMS} / nm	E_g / eV	CA / °	K / h^{-1}	% degradação
$\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$	25	0	657	5,4	2,4	99	–	–
		0,1	745	9,3	1,6	94	0,3250	78,4
		0,2	1086	5,1	1,7	89	0,9230	97,5
		0,3	851	5,4	1,8	98	0,1616	57,5
		0,4	915	1,5	1,8	75	0,5542	91,5
	15	0	201	2,9	5,3	84	0,3926	83,1
		0,1	188	10,9	4,6	98	–	–
	25	0,1	1062	4,8	1,6	98	0,2242	66,1
		0,2	947	2,2	1,9	91	0,3558	76,3
		0,3	901	3,4	2,4	74	0,1854	57,7
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$		0,4	809	1,8	2,8	89	0,1323	57,1

Os resultados obtidos por XRD indicam que os filmes, preparados a partir dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), com uma potência de 25 W, em substrato de quartzo, apresentam uma estrutura do tipo perovskite pura, à exceção dos filmes preparados a partir de alvos de CaMnO_3 e de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ que apresentam um sistema bifásico de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e perovskite. Nos filmes preparados com $x=0$ a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ é a maioritária e nos preparados com $x=0,1$ a fase maioritária é a perovskite. Ao diminuir a potência aplicada para 15 W, também não se conseguiu para estes filmes a fase do tipo perovskite pura, obtendo-se para ambos a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ maioritária.

As análises de SEM e AFM, para os filmes depositados com a potência de 25 W, mostram que os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ apresentam uma morfologia distinta dos restantes. Os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apresentam uma morfologia bastante

homogênea com muitos pilares coalescidos e pouco definidos, formando nanogrãos orientados. Os filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ apresentam uma morfologia com zonas mais lisas e zonas formadas por aglomerados de nanogrãos coalescidos de onde emerge o crescimento de pilares bem definidos, sendo estes últimos resultantes da presença da fase minoritária de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. O abaixamento da potência aplicada de 25 para 15 W, na preparação dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$, promove o crescimento de pilares maiores e melhor definidos para ambos os filmes.

O estudo da molhabilidade revelou de uma forma geral, que os filmes contendo hólmio apresentam ângulos de contacto menores que os de samário, o que indica que estes filmes apresentam maior molhabilidade. Revelou também que os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ preparados com a potência aplicada de 15 W apresentam maior carácter hidrofílico ($\text{CA}=84^\circ$), que os preparados usando a potência aplicada de 25 W ($\text{CA}=99^\circ$), o que pode ser atribuído à morfologia tão peculiar da sua superfície formada por pilares. O estudo das propriedades ópticas revelou que as energias do hiato óptico são baixas (~ 2 eV), à excepção dos filmes preparados com a potência aplicada de 15 W que apresentam energias do hiato óptico mais elevadas (~ 5 eV).

No estudo da actividade fotocatalítica dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) preparados com a potência de 25 W, verifica-se que os filmes contendo hólmio apresentam melhores resultados como catalisadores em fotodegradações de Rh6G do que os com samário, o que pode ser devido à sua menor energia do hiato óptico e maior rugosidade. Os melhores catalisadores são, o $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ e o $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$, que apresentam energia de hiato óptico baixa, espessura elevada e carácter hidrofílico. Os filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ preparados com a potência de 15 W, também apresentam elevada eficiência fotocatalítica, devido à morfologia com pilares bem definidos e ao carácter hidrofílico. Pelos ensaios de reutilização, com os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$, verificou-se que estes foram estáveis e eficientes na degradação do corante Rh6G, não sofrendo alterações ao longo das sucessivas degradações.

De uma forma geral, tendo em conta o efeito da % de substituição de Ca^{2+} por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} , verifica-se que a percentagem de substituição de 20% é a que apresenta melhores resultados na degradação do corante Rh6G, em ambos os sistemas estudados.

Em relação ao efeito do tipo de catião substituído, e no contexto do trabalho experimental desenvolvido, pode-se afirmar que as diferenças significativas observadas nos parâmetros obtidos, a partir das diferentes técnicas de caracterização, evidenciam que a melhor eficiência como fotocatalisadores é exibida pelos filmes com 20% de hólmio que apresentam os valores mais elevados não só para a constante de velocidade da reacção de degradação ($K=0,9230 \text{ h}^{-1}$) mas também a % de degradação (97,5%).

Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho prepararam-se novos materiais de óxidos mistos na forma imobilizada, para serem utilizados como fotocatalisadores e fotoelectocatalisadores em aplicações ambientais, em particular na degradação de corantes.

Os filmes foram preparados pela técnica de pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron (RF-*magnetron sputtering*), em substratos de ITO e de quartzo, com a potência aplicada de 25 W, utilizando como alvos de *sputtering* pós de manganites de cálcio do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$), previamente sintetizados pelo método via citratos com auto-combustão.

A caracterização estrutural por XRD revelou que todos os filmes, em substrato de ITO e de quartzo, apresentam uma fase única com estrutura do tipo perovskite, à exceção dos filmes contendo 10% de hólmio, em substrato de quartzo, que apresentam um sistema bifásico de perovskite e de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, sendo esta a fase minoritária. Este resultado permite concluir que a natureza do substrato tem um papel determinante no crescimento do filme, uma vez que em substrato de ITO, nas mesmas condições, obtém-se apenas a fase perovskite. Utilizando alvos de CaMnO_3 ($x=0$), a caracterização estrutural revelou que os filmes depositados em ambos os substratos, apresentam igualmente o sistema bifásico, sendo porém para estes filmes a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ maioritária. Numa perspectiva de se obterem filmes apenas com estrutura perovskite, alterou-se a potência aplicada para 15 W. O XRD revelou também para estas condições de deposição o sistema bifásico de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ e perovskite para os filmes preparados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$ e $x=0,1$), sendo a fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a maioritária.

As análises de SEM e de AFM, para os filmes contendo o sistema bifásico revelaram uma morfologia bastante distinta dos restantes filmes, apresentando pilares que correspondem à fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ detectada por XRD. Para os restantes filmes contendo hólmio ou samário (que apresentam apenas a fase perovskite) a caracterização revelou uma morfologia lisa, densa e homogénea, com rugosidades baixas.

As medidas de E_{oc} , para os filmes em substrato de ITO, permitiram concluir que o par redox Mn^{4+}/Mn^{3+} é determinante na reacção de equilíbrio à superfície. Os parâmetros voltamétricos, obtidos experimentalmente para todos os eléctrodos, estão de acordo com os referidos na literatura, porém apresentam variações na densidade de corrente, na posição dos picos e nos valores calculados para os factores de rugosidade (R_f), que neste trabalho são consideravelmente mais baixos. Independentemente do catião substituído, os filmes contendo 20% quer de hólmio quer de samário, apresentam valores mais elevados da capacidade da dupla camada e, consequentemente, de R_f . Este facto é indicativo de que estes eléctrodos apresentam uma maior área superficial electroquimicamente activa, o que pode contribuir para uma melhor eficiência em aplicações como fotoelectrocatalisadores.

Para os filmes em substrato de quartzo, o estudo das propriedades ópticas revelou que as energias do hiato óptico são baixas, sendo os filmes activos na gama do visível, à excepção dos filmes preparados com a potência aplicada de 15 W que apresentam uma energia do hiato óptico significativamente mais elevada.

Pelos ensaios de fotodegradação catalítica, verificou-se que os filmes de $Ca_{1-x}Ln_xMnO_3$ ($Ln=Ho, Sm$ e $0,1 \leq x \leq 0,4$) preparados com a potência de 25 W são eficientes na degradação do corante Rh6G com radiação visível. Tendo em conta o efeito da % de substituição de Ca^{2+} por Ho^{3+} ou por Sm^{3+} , verifica-se que a percentagem de substituição de 20%, em ambos os sistemas estudados, é a que apresenta melhores resultados na degradação fotocatalítica do corante Rh6G com radiação visível. Em relação ao efeito do tipo de catião substituído, verificou-se que os filmes contendo hólmio são mais eficientes. No contexto do trabalho experimental desenvolvido, pode-se concluir que os filmes que se revelaram mais promissores e eficientes como fotocatalisadores são os filmes de $Ca_{0,8}Ho_{0,2}MnO_3$ e de $Ca_{0,6}Ho_{0,4}MnO_3$, uma vez que ao fim de 4 h de irradiação com luz visível, apresentam as constantes de velocidades mais elevadas e 97,5 e 91,5% de degradação, respectivamente. Estes filmes apresentam uma energia de hiato óptico baixa (1,7 e 1,8 eV, respectivamente), espessura elevada e carácter hidrofílico, o que leva a concluir que estas características podem ser uma vantagem em processos de fotocatalise.

O estudo da actividade fotocatalítica dos filmes de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, preparados com a potência de 15 W, revelou que estes filmes também são eficientes, obtendo-se 83,1% de degradação do corante Rh6G ao fim de 4 h de irradiação com luz visível. Estes filmes apresentam um carácter hidrófilico, energia do hiato óptico de 5,3 eV e uma morfologia com pilares bem definidos. Tendo em conta os factores determinantes na eficiência fotocatalítica, os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que este tipo de morfologia pode ser vantajosa em fotocatálise, visto que há um aumento da área de contacto entre fotocatalisador e solução de corante, sendo este efeito preponderante em relação à energia de hiato óptico, para estes filmes.

Pelos ensaios de reutilização, com os filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$, verificou-se que apresentam uma eficiência catalítica promissora na degradação de soluções Rh6G, com luz visível, sem diminuição significativa após três utilizações consecutivas, obtendo-se 91,5; 90,8 e 97,5%, nas 1ª, 2ª e 3ª degradações, respectivamente.

Por difracção de raios-X, SEM e DRIFTS verificou-se que todos os filmes estudados se mantiveram estáveis ao longo das fotodegradações e não sofreram alterações a nível estrutural, revelando-se promissores em ensaios de fotodegradação com radiação visível, podendo ser reutilizados com sucesso.

Com base no conjunto dos resultados obtidos pelas várias técnicas é possível concluir que os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) e de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ preparados pela técnica de *sputtering* em substratos de quartzo e ITO são potenciais candidatos para aplicação em processos de oxidação avançados, podendo contribuir para o desenvolvimento de tecnologias alternativas aos processos de tratamento já existentes e que sejam portanto uma mais valia tanto do ponto de vista ambiental como económico.

Perspectivas Futuras:

- Estudo da actividade fotoelectrocatalítica dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$), em substrato de ITO, na degradação de Rh6G.
- Estudo da actividade fotocatalítica dos filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0,1 \leq x \leq 0,4$) e de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ na degradação de outros corantes, e na degradação de mistura de corantes.
- Optimização das condições de *sputtering* para se conseguir preparar filmes com estrutura tipo perovskite pura a partir de alvos de CaMnO_3 e de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$.
- Aprofundar o estudo destes materiais, pela técnica de espectroscopia de impedância electroquímica.
- Preparação de filmes com outros materiais com estrutura do tipo perovskite, pela técnica de *sputtering*.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

1. Malik, R.; Ramteke, D. S.; Wate, S. R., Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management* **2007**, 27 (9), 1129-1138.
2. Martinez-Huitle, C. A.; Brillas, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, 87 (3-4), 105-145.
3. Luan, J. F.; Li, M.; Ma, K.; Li, Y. M.; Zou, Z. G., Photocatalytic activity of novel Y_2InSbO_7 and Y_2GdSbO_7 nanocatalysts for degradation of environmental pollutant rhodamine B under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 167 (1), 162-171.
4. Rauf, M. A.; Ashraf, S. S., Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 151 (1-3), 10-18.
5. Nogueira, R.; Jardim, W., A fotocatalise heterogénea e a sua aplicação ambiental. *Química Nova* **1998**, 21, 69-72.
6. Saritha, P.; Aparna, C.; Himabindu, V.; Anjaneyulu, Y., Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 149 (3), 609-614.
7. Neyens, E.; Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **2003**, 98 (1-3), 33-50.
8. Rajkumar, D.; Palanivelu, K., Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, 113 (1-3), 123-129.
9. Waldner, G.; Pourmodjib, M.; Bauer, R.; Neumann-Spallart, M., Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes. *Chemosphere* **2003**, 50 (8), 989-998.
10. Zhao, X.; Qu, J. H.; Liu, H. J.; Qiang, Z. M.; Liu, R. P.; Hu, C. Z., Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi_2MoO_6 -boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, 91 (1-2), 539-545.
11. Antoniadou, M.; Kondarides, D. I.; Labou, D.; Neophytides, S.; Lianos, P., An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94 (3), 592-597.
12. Mills, A.; LeHunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1997**, 108 (1), 1-35.
13. Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A., Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32 (14), 2664-2672.
14. Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **1999**, 53 (1), 115-129.
15. Bahnemann, D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* **2004**, 77 (5), 445-459; Zhao, J.; Yang, X. D., Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* **2003**, 38 (5), 645-654.

16. Franco, A.; Neves, M. C.; Carrott, M.; Mendonca, M. H.; Pereira, M. I.; Monteiro, O. C., Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO₂/ZnS nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161* (1), 545-550.
17. Cervantes, T.; Zaia, D.; Santana, H., Estudo da fotocatalise heterogénea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova* **2009**, *32*, 2423-2428.
18. Fujishima, A.; Zhang, X. T., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9* (5-6), 750-760.
19. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A., TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 8269-8285.
20. Pascoal, S.; Lima, C.; Sousa, J.; Lima, G.; Vieira, F., Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova* **2007**, *30*, 1082-1087.
21. Pelton, R.; Geng, X. L.; Brook, M., Photocatalytic paper from colloidal TiO₂ - fact or fantasy. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *127* (1), 43-53.
22. Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; Tabrizi, N. S., Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *295* (1), 159-164.
23. Osugi, M. E.; Umbuzeiro, G. A.; Anderson, M. A.; Zaroni, M. V. B., Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (25-26), 5261-5269.
24. He, C.; Xiong, Y.; Shu, D.; Zhu, X. H.; Li, X. Z., Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO₂)-TiO₂ hybrid films. *Thin Solid Films* **2006**, *503* (1-2), 1-7.
25. Jiang, Y. L.; Liu, H. L.; Wang, Q. H.; Jiang, Z. H., Determination of hydroxyl radicals in TiO₂/Ti photoelectrocatalytic oxidation system using Fe(phen)₃²⁺ spectrophotometry. *Journal of Environmental Sciences-China* **2006**, *18* (1), 158-161.
26. Gernjak, W.; Fuerhacker, M.; Fernandez-Ibanez, P.; Blanco, J.; Malato, S., Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, *64* (1-2), 121-130.
27. Osugi, M. E.; Umbuzeiro, G. A.; De Castro, F. J. V.; Zaroni, M. V. B., Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137* (2), 871-877.
28. Pinhedo, L.; Pelegrini, R.; Bertazzoli, R.; Motheo, A. J., Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO₂)_{0.7}(RuO₂)_{0.3} dimensionally stable anode. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005**, *57* (2), 75-81.
29. Zaroni, M. V. B.; Sene, J. J.; Selcuk, H.; Anderson, M. A., Photoelectrocatalytic production of active chlorine on nanocrystalline titanium dioxide thin-film electrodes. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (11), 3203-3208.
30. Xu, Z.; Li, X. J.; Li, J.; Wu, L. P.; Zeng, Q. Y.; Zhou, Z. Y., Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO₃ nanorod array film. *Applied Surface Science* **2013**, *284*, 285-290.
31. Xing, L.; Jia, J. B.; Wang, Y. Z.; Dong, S. J., Lanthanide-doped TiO₂ nanoparticles modified electrode for photoelectrocatalytic degradation of dye. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32* (2), 302-306.
32. Irmak, S.; Kusvuran, E.; Erbatur, O., Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. *Applied Catalysis B-Environmental* **2004**, *54* (2), 85-91.

33. Barrocas, B.; Monteiro, O. C.; Melo Jorge, M. E.; Serio, S., Photocatalytic activity and reusability study of nanocrystalline TiO₂ films prepared by sputtering technique. *Applied Surface Science* **2013**, *264*, 111-116.
34. Andrade, G. R. S.; Nascimento, C. C.; Neves, E. C.; Santo Barbosa, C. D. E.; Costa, L. P.; Barreto, L. S.; Gimenez, I. F., One-step preparation of CdS nanocrystals supported on thiolated silica-gel matrix and evaluation of photocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *203*, 151-157.
35. Liu, Y. S.; Han, J.; Qiu, W.; Gao, W., Hydrogen peroxide generation and photocatalytic degradation of estrone by microstructural controlled ZnO nanorod arrays. *Applied Surface Science* **2012**, *263*, 389-396.
36. Martinez-de la Cruz, A.; Martinez, D. S.; Cuellar, E. L., Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation. *Solid State Sciences* **2010**, *12* (1), 88-94.
37. Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A., Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2002**, *77* (1), 102-116.
38. Silva, C. G., Desenvolvimento de materiais para a descontaminação fotocatalítica de águas. *Boletim SPQ, Química* **2010**, *118*, 31-34.
39. Thompson, T. L.; Yates, J. T., Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - new photochemical processes. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (10), 4428-4453.
40. Diebold, U., The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48* (5-8), 53-229.
41. Daghrir, R.; Drogui, P.; Robert, D., Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52* (10), 3581-3599.
42. Zhao, S.; Li, J. Z.; Wang, L.; Wang, X. H., Degradation of rhodamine B and safranin-T by MoO₃:CeO₂ nanofibers and air using a continuous mode. *Clean-Soil Air Water* **2010**, *38* (3), 268-274.
43. Chen, P.; Zhang, X. G., Fabrication of Pt/TiO₂ nanocomposites in alginate and their applications to the degradation of phenol and methylene blue in aqueous solutions. *Clean-Soil Air Water* **2008**, *36* (5-6), 507-511.
44. Murugesan, S.; Huda, M. N.; Yan, Y. F.; Al-Jassim, M. M.; Subramanian, V., Band-engineered bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (23), 10598-10605.
45. Wei, Z. X.; Xiao, C. M.; Zeng, W. W.; Liu, J. P., Magnetic properties and photocatalytic activity of La_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3- δ} and LaFe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3- δ} . *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* **2013**, *370*, 35-43.
46. Barrocas, B.; Rovisco, A.; Nunes, Y.; Sérgio, S.; Melo Jorge, M. E., Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G by nanocrystalline Ca_{0.6}Ho_{0.4}MnO₃ film under visible light. *Simpósio 2012 - "Materiais e Processos Sustentáveis"* **2012**, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.
47. Chroneos, A.; Vovk, R. V.; Goulatis, I. L.; Goulatis, L. I., Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *494* (1-2), 190-195.
48. Melo Jorge, M. E.; Nunes, M. R.; Maria, R. S.; Sousa, D., Metal-insulator transition induced by Ce doping in CaMnO₃. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (8), 2069-2075.
49. Wang, D. F.; Ye, J. H.; Kako, T.; Kimura, T., Photophysical and photocatalytic properties of SrTiO₃ doped with Cr cations on different sites. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (32), 15824-15830.

50. Labhsetwar, N. K.; Watanabe, A.; Biniwale, R. B.; Kumar, R.; Mitsuhashi, T., Alumina supported, perovskite oxide based catalytic materials and their auto-exhaust application. *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, 33 (2), 165-173.
51. Bockris, J. O.; Otagawa, T., The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites. *Journal of the Electrochemical Society* **1984**, 131 (2), 290-302.
52. Deshpande, P. A.; Aruna, S. T.; Madras, G., Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized Nanocrystalline CeAlO₃. *Clean-Soil Air Water* **2011**, 39 (3), 259-264.
53. Saha, D.; Mahapatra, S.; Row, T. N. G.; Madras, G., Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity in Orthorhombic Perovskites LnVO₃ and Ln_{1-x}Ti_xVO₃ (Ln=Ce, Pr, and Nd). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48 (16), 7489-7497.
54. Yang, Y.; Cao, Z. Q.; Jiang, Y. S.; Liu, L. H.; Sun, Y. B., Photoinduced structural transformation of SrFeO₃ and Ca₂Fe₂O₅ during photodegradation of methyl orange. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2006**, 132 (3), 311-314.
55. Huang, Y. F.; Xie, Y. M.; Fan, L. Q.; Li, Y. B.; Wei, Y. L.; Lin, J. M.; Wu, J. H., Synthesis and photochemical properties of La-doped HCa₂Nb₃O₁₀. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33 (22), 6432-6438.
56. Li, Y. Y.; Yao, S. S.; Wen, W.; Xue, L. H.; Yan, Y. W., Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO₃. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 491 (1-2), 560-564.
57. Catalan, G.; Scott, J. F., Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials* **2009**, 21 (24), 2463-2485.
58. Li, F. T.; Liu, Y.; Liu, R. H.; Sun, Z. M.; Zhao, D. S.; Kou, C. G., Preparation of Ca-doped LaFeO₃ nanopowders in a reverse microemulsion and their visible light photocatalytic activity. *Materials Letters* **2010**, 64 (2), 223-225.
59. Niu, X. S.; Li, H. H.; Liu, G. G., Preparation, characterization and photocatalytic properties REFeO₃ (RE=Sm, Eu, Gd). *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2005**, 232 (1-2), 89-93.
60. Wang, S. F.; Yang, H.; Xian, T.; Liu, X. Q., Size-controlled synthesis and photocatalytic properties of YMnO₃ nanoparticles. *Catalysis Communications* **2011**, 12 (7), 625-628.
61. Gao, F.; Chen, X. Y.; Yin, K. B.; Dong, S.; Ren, Z. F.; Yuan, F.; Yu, T.; Zou, Z.; Liu, J. M., Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles. *Advanced Materials* **2007**, 19 (19), 2889-2892.
62. Parida, K. M.; Reddy, K. H.; Martha, S.; Das, D. P.; Biswal, N., Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35 (22), 12161-12168.
63. Li, S. D.; Jing, L. Q.; Fu, W.; Yang, L. B.; Xin, B. F.; Fu, H. G., Photoinduced charge property of nanosized perovskite-type LaFeO₃ and its relationships with photocatalytic activity under visible irradiation. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42 (2), 203-212.
64. Stafford, U.; Gray, K. A.; Kamat, P. V., Photocatalytic degradation of organic contaminants: Halophenols and related model compounds. *Heterogeneous Chemistry Reviews* **1996**, 3 (2), 77-104.
65. Kim, T. W.; Hur, S. G.; Hwang, S. J.; Park, H.; Park, Y.; Choi, W.; Choy, J. H., Substitution effect of pentavalent bismuth ions on the electronic structure and physicochemical properties of perovskite-structured Ba(In_{0.5}Ta_{0.5-x}Bix)O₃ semiconductors. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42 (11), 1914-1920.

66. Baird, C., Environmental Chemistry, 2 nd. *W.H. Freeman and Company, EUA 1999*.
67. Li, X.; He, C.; Graham, N.; Xiong, Y., Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a AuTiO₂/ITO film. *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, 35, 741–750.
68. Cheng, S. T.; Chenthamarakshan, C. R.; de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K., Photo-electrochemical and photocatalytic properties of chemically-treated and thermally-annealed titanium dioxide films. *Research on Chemical Intermediates* **2007**, 33 (3-5), 225-237.
69. de Tacconi, N. R.; Boyles, C. A.; Rajeshwar, K., Surface morphology/composition and photoelectrochemical behavior of metal-semiconductor composite films. *Langmuir* **2000**, 16 (13), 5665-5672.
70. Su, Y. F.; Chou, T. C., Comparison of the photocatalytic and photoelectrocatalytic decolorization of methyl orange on sputtered TiO₂ thin films. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B - Journal of Chemical Sciences* **2005**, 60 (11), 1158-1167.
71. Macedo, L. C.; Zaia, D. A. M.; Moore, G. J.; de Santana, H., Degradation of leather dye on TiO₂: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2007**, 185 (1), 86-93.
72. Song, H.; Shang, J.; Zhu, T.; Ye, J. H.; Li, Q.; Teng, F., The improved photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B driven by the half-rectified square wave. *Electrochimica Acta* **2013**, 102, 375-380.
73. Zhang, M. H.; Yuan, S.; Wang, Z. Y.; Zhao, Y.; Shi, L. Y., Photoelectrocatalytic properties of Cu²⁺-doped TiO₂ film under visible light. *Applied Catalysis B-Environmental* **2013**, 134, 185-192.
74. Qu, H.; Lin, B. Z.; He, L. W.; Fan, X. R.; Zhou, Y.; Chen, Y. L.; Gao, B. F., Electrochemical and photoelectrocatalytic properties of TaWO₆ nanosheet film. *Electrochimica Acta* **2013**, 87, 724-729.
75. Guaraldo, T. T.; Zanoni, T. B.; de Torresi, S. I. C.; Goncales, V. R.; Zocolo, G. J.; Oliveira, D. P.; Zanoni, M. V. B., On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ "template": A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation. *Chemosphere* **2013**, 91 (5), 586-593.
76. Paulauskas, I. E.; Katz, J. E.; Jellison, G. E.; Lewis, N. S.; Boatner, L. A., Photoelectrochemical studies of semiconducting photoanodes for hydrogen production via water dissociation. *Thin Solid Films* **2008**, 516 (22), 8175-8178.
77. Li, Y.; Gao, X. P.; Li, G. R.; Pan, G. L.; Yan, T. Y.; Zhu, H. Y., Titanate nanofiber reactivity: fabrication of MTiO₃ (M=Ca, Sr, and Ba) perovskite oxides. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (11), 4386-4394.
78. Upadhyay, S.; Shrivastava, J.; Solanki, A.; Choudhary, S.; Sharma, V.; Kumar, P.; Singh, N.; Satsangi, V. R.; Shrivastav, R.; Waghmare, U. V.; Dass, S., Enhanced photoelectrochemical response of BaTiO₃ with Fedoping: experiments and first-principles analysis. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (49), 24373-24380.
79. Matos, I.; Serio, S.; Lopes, M. E.; Nunes, M. R.; Jorge, M. E. M., Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline Ca_{1-x}Sm_xMnO₃ (0≤x≤0.4) powders. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509 (40), 9617-9626.
80. Isasi, P. H.; Lopes, M. E.; Nunes, M. R.; Jorge, M. E. M., Low-temperature synthesis of nanocrystalline Ca_{1-x}Ho_xMnO_{3-delta} (0≤x≤0.3) powders. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2009**, 70 (2), 405-411.

81. Sousa, D.; Nunes, M. R.; Silveira, C.; Matos, I.; Lopes, A. B.; Melo Jorge, M. E., Ca-site substitution induced a metal-insulator transition in manganite CaMnO_3 . *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *109*, 311–319.
82. Melo Jorge, M. E.; Santos, A. C.; Nunes, M. R., Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of $\text{CaMnO}_{3-\text{delta}}$. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3* (7), 915-921.
83. Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H., Thin film materials technology: sputtering of compound materials. *William Andrew, Inc.*, New York **2004**.
84. Thornton, J. A., Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1978**, *15*, 171-177.
85. Maissel, L., Handbook of thin film technology. Chapter 4 - Application of sputtering to the deposition of films. *McGraw-Hill, Inc.*, USA **1983**.
86. Jorge, M. E. M.; dos Santos, A. C.; Nunes, M. R., Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of $\text{CaMnO}_{3-\text{delta}}$. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3* (7), 915-921.
87. Smart, L.; Moore, E., Solid state chemistry – an introduction. **2001**.
88. Pecharsky, V.; Zavalij, p., Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. *Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, USA* **2003**.
89. Suryanarayana, C.; Norton, M., X-Ray diffraction: a practical approach. *Plenum Press, New York, USA* **1998**.
90. West, A., Basic solid state chemistry. *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, England **1999**.
91. Cullity, B. D., Elements of X-ray diffraction. *Addison-Wesley Publishing Company Inc.*, Massachusetts **1956**.
92. Weller, M. T., Inorganic materials chemistry. *Oxford Science Publications*, New York **1994**.
93. Uvarov, V.; Popov, I., Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization* **2007**, *58* (10), 883-891.
94. Gabriel, B., SEM: A user's manual for materials science. *American Society for Metals*, USA **1985**.
95. Oura, K.; Lifshits, V. G.; Saranin, A. A.; Zotov, A. V.; Katayama, M., Surface science: An introduction. *Springer-Verlag, Berlin* **2003**.
96. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., Atomic force microscope. *Physical Review Letters* **1986**, *56* (9), 930-933.
97. Friedbacher, G.; Fuchs, H., Classification of scanning probe microscopies - (technical report). *Pure and Applied Chemistry* **1999**, *71* (7), 1337-1357.
98. Howland, R.; Benatar, L., A practical guide to scanning probe microscopy, 1st ed. *ThermoMicroscopes* **1993**.
99. Settle, F., Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. *Prentice-Hall*, New Jersey **1997**.
100. Kortuem, G., Reflectance spectroscopy: Principles, methods and applications. *Springer-Verlag, New York* **1969**.
101. Jia, H. M.; Xu, H.; Hu, Y.; Tang, Y. W.; Zhang, L. Z., TiO_2 @CdS core-shell nanorods films: Fabrication and dramatically enhanced photoelectrochemical properties. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (3), 354-360.
102. Luis, A. M.; Neves, M. C.; Mendonca, M. H.; Monteiro, O. C., Influence of calcination parameters on the TiO_2 photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125* (1-2), 20-25.

103. Fowkes, F. M.; McCarthy, D. C.; Mostafa, M. A., Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 78 (1), 200-206.
104. Bico, J.; Thiele, U.; Quere, D., Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 206 (1-3), 41-46.
105. Yuan, Y.; Lee, T. R., Surface science techniques – Contact angle and wetting properties. *Springer* **2013**, 51, 3-34.
106. Förch, R.; Schönherr, H.; Jenkins, A. T. A., Surface design: Applications in bioscience and nanotechnology. *Wiley-VCH*, Weinheim **2009**.
107. Adamson, A. W., Physical chemistry of surfaces. *Wiley* **1982**.
108. Wenzel, R. N., Surface roughness and contact angle. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1949**, 53 (9), 1466-1467.
109. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A., Electroquímica. Princípios, métodos e aplicações. *Almedina*, Portugal **1993**.
110. Chen, H.; Trasatti, S., Cathodic behavior of IrO₂ electrodes in alkaline-solution. Part I: Electrochemical surface characterization. *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, 23 (6), 559-566.
111. Boodts, J. F. C.; Trasatti, S., Effect of composition on the electrocatalytic activity of the ternary oxide Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ Part I: Oxygen evolution from HClO₄ solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, 137 (12), 3784-3789.
112. Pourbaix, M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *National Association of Corrosion Engineers*, Houston, Texas, USA **1974**.
113. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60 (9), 702-706.
114. Kalyanasundaram, K.; Kiwi, J.; Gratzel, M., Hydrogen evolution from water by visible-light, a homogeneous three component test system for redox catalysis. *Helvetica Chimica Acta* **1978**, 61 (7), 2720-2730.
115. Kotz, R.; Barbero, C.; Haas, O., Probe beam deflection investigation of the charge storage reaction in anodic iridium and tungsten oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 296 (1), 37-49.
116. Heineman, W.; Kissinger, P., Laboratory techniques in electroanalytical chemistry - Monographs in electroanalytical chemistry and electrochemistry. *Dekker* **1984**.
117. J., B. A.; R., F. L., Electrochemical methods: Fundamentals and applications. *John Wiley & Sons*, 2nd edition, New York **2001**.
118. Levine, S.; Smith, A. L., Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface. *Discussions of the Faraday Society* **1971**, (52), 290-301.
119. Chang, B. Y.; Park, S. M., Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of analytical Chemistry* **2010**, 3, 207-229.
120. Grief, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Pletcher, D.; Robinson, J., Instrumental methods in electrochemical. *Ellis Horwood*, Chichester **1985**.
121. Lasia, A., Electrochemical impedance spectroscopy and its applications - Modern aspects of electrochemistry. *Springer* **2002**, 32.
122. Freire, L.; Carmezim, M. J.; Ferreira, M. G. S.; Montemor, M. F., The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides. *Electrochimica Acta* **2011**, 56 (14), 5280-5289.
123. Qiao, G. F.; Ou, J. P., Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (28), 8008-8019.
124. Fernandes, J. S., Electrochemical impedance spectroscopy. *IST*, Lisboa **2008**.

125. Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. *Electrochimica Acta* **1964**, 9 (9), 1231–1245.
126. Raistrick, I. D., Impedance studies of porous-electrodes. *Electrochimica Acta* **1990**, 35 (10), 1579-1586.
127. Walter, G. W., A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science* **1986**, 26 (9), 681-703.
128. Hitz, C.; Lasia, A., Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 500 (1-2), 213-222.
129. Brug, G. J.; Vandeneeden, A. L. G.; Sluytersrehabach, M.; Sluyters, J. H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, 176 (1-2), 275-295.
130. Lichtfouse, E.; Schwarzbauer, J.; Robert, D., Environmental chemistry: green chemistry and pollutants in ecosystems. *Springer*, New York **2005**.
131. Skoog, D.; Holler, F.; Niemam, T., Principles of instrumental analysis. *McGraw-Hill* **2001**.
132. Furniss, B.; Hannaford, A.; Smith, P.; Tatchell, A., Vogel's - Textbook of practical organic chemistry, 5th edition. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York **1989**.
133. Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D., Spectrometric identification of organic compounds. *John Wiley & Sons Inc* **2005**.
134. Deshpande, P. A.; Madras, G., Photocatalytic degradation of dyes over combustion-synthesized $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 158 (3), 571-577.
135. Kobayashi, T.; Takizawa, H.; Endo, T.; Sato, T.; Shimada, M.; Taguchi, H.; Nagao, M., Metal-insulator transition and thermoelectric properties in the system $(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ (R: Tb, Ho, Y). *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, 92 (1), 116-129.
136. Shannon, R. D., Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751-767.
137. Ferreira, B. M.; Jorge, M. E. M.; Lopes, M. E.; Nunes, M. R.; Pereira, M. I. D., Properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ perovskite-type electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (24), 5902-5908.
138. Lucas, C.; Eiroa, I.; Nunes, M. R.; Russo, P. A.; Carrott, M.; Pereira, M. I. S.; Jorge, M. E. M., Preparation and characterization of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ perovskite electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, 13 (6), 943-950.
139. Trasatti, S.; Petrii, O. A., Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1991**, 63 (5), 711-734.
140. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C., Determination of the morphology factor of oxide layers. *Electrochimica Acta* **2001**, 47 (3), 395-403; Rieger, P. H., Electrochemistry. *Prentice Hall, Inc.* **1987**.
141. Chen, L. L.; Lasia, A., Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc powder electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139 (11), 3214-3219.
142. Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions: I - Capacitance effects. *Electrochimica Acta* **1963**, 8 (10), 751-780.

Anexo A – Difractograma de raios-X do substrato de ITO

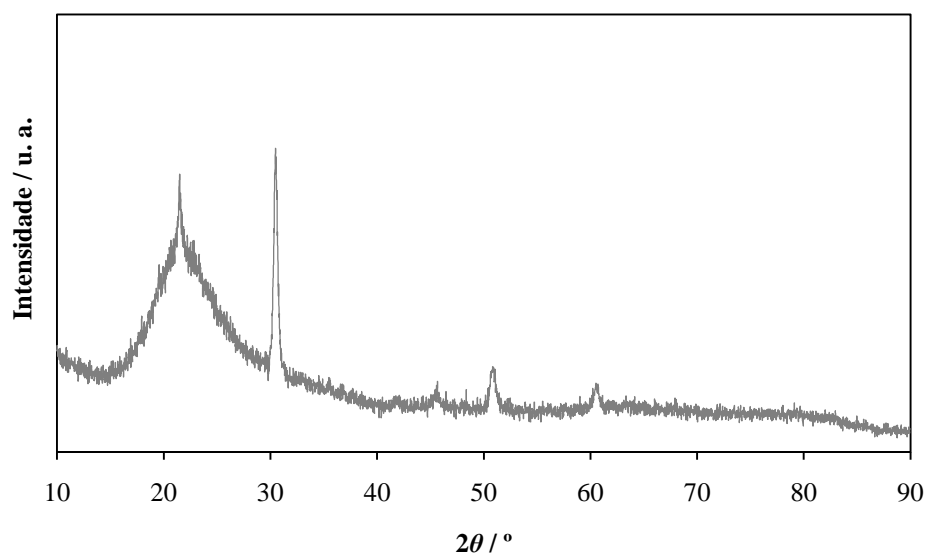


Figura A1 – Difractograma de raios-X do substrato de ITO.

Anexo B – Fichas ICDD

34-469				JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database				Quality:			
Ca Mn O 2 3 8				d Å				Int.			
Calcium Manganese Oxide				h k l							
				5.194	100	2 0 0					
				5.097	20	1 1 0					
				4.257	30	2 0 -1					
				3.182	90	1 1 1					
				2.986	35	2 0 1, 3 1 0					
Rad: CuKα				Lambda: 1.5418				Filter: Mono.			
Cutoff:				Int: Diffractometer				I/Icor:			
Ref: Horowitz, H. et al., Private Communication, (1981)				2.923	80	0 2 0, 3 1 -1					
				2.685	6	4 0 -1					
				2.593	25	4 0 0					
				2.547	45	2 2 0					
				2.476	30	0 2 1					
Sys: Monoclinic				S.G.: C							
a: 11.014(4)				b: 5.851(3)				c: 4.942(2)			
A:				B: 109.73(5)				C:			
Ref: Horowitz, H. et al., Mater. Res. Bull., 16 489 (1981)				Z: 2				mp:			
Dx: 4.132				Dm:				SS/FOM: F30=17(.031,56)			
ea:				mwB:				ey:			
Ref:				Sign:				2V:			
Color: Brown				2.124	1	4 0 -2					
Sample was prepared by firing a solid solution precursor, Ca ₂ Mn ₃ (CO ₃) ₅ , at 700 C in oxygen. Ca ₂ Mn ₃ O ₈ decomposes at 890 C in oxygen. Strongest intensity reflections have been selected from those not resulting from overlapping peaks. The authors suggest the space group C2/m (12) but this does not allow some of the observed reflections. C.D. Cell: a=10.439, b=5.851, c=4.942, beta=96.73, a/b=1.7842, c/b=0.8446, S.G.=I. PSC: mC26. Mwt: 372.97. Volume[CO]: 299.78.				2.056	5	5 1 1					
				1.994	30	4 0 1, 1 1 2					
				1.976	90	4 2 -1					
				1.895	50	2 0 2					
				1.821	6	[0 2 2]					
				1.719	30	4 2 -2					
				1.699	16	3 3 0					
				1.687	45	3 3 -1, 6 0 -2					
				1.649	95	4 2 1					

Strong lines: 5.19/X 1.43/X 1.65/X 3.18/8 1.98/9 2.92/8 2.41/8 1.56/7

Figura B1 – Ficha ICDD n° 34-469 (Ca₂Mn₃O₈).

I01873											
d	2.64	1.87	1.86	1.73	Formula						
					Ca Mn O3						
I/I	999	405	273	122	Name						
					Calcium Manganese Oxide						
Rad.	CuKα	1.54056	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d Å	I/I0	h k l	
			Graph		Orthorhombic	Pnma	62				
Intensities	d values				a 5.27810	b 7.4543	c 5.2757	3.732	122	1 0 1	1.4348
Diffractom.	X	Diff.	X		(0.00009)	(0.0001)	(0.0001)	3.727	74	0 2 0	1.3856
Densitom.	—	Guinier	—		A	B	C	2.6389	310	2 0 0	1.3623
Visual	—	Debye	—					2.6378	219	0 0 2	1.3195
Calc.	—	Calc.	—		A 0.70806	C 0.70774		2.6366	999*	1 2 1	1.3189
d value std.	Cut off				I/I cor.	D calc.	mp	2.4871	7	1 2 1	1.2611
						4.576		3.594	9	0 0 1	1.2606
Internal	—							3.592	10	1 0 2	1.2603
External	—	4.4						2.505	8	1 0 1	1.2440
					Z	D exp.	Dis.	2.2493	30	1 1 2	1.2438
					4			2.481	23	0 0 0	1.2435
								2.1543	38	0 0 0	1.2430
								2.1528	25	0 0 0	1.2266
								2.0683	16	1 0 1	1.2107
Reference (Powder Data)											
Melo Jorge, M., Dept. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciências, Univ. de Private Communication (2012)											
Reference (Unit Cell)											
Preparation & Chemistry											
Prepared using the sol-gel method by adding appropriate amounts of CaCO ₃ (preheated at 1173 K for 8 hours) and Mn(NO ₃) ₂ (H ₂ O), which were dissolved individually in nitric acid, then the solutions were mixed together along with citric acid in an amount											
Additional Comments											
equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 6 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings.											
Cell parameters generated by least squares refinement.											
Reference reports: a=5.2781(2), b=7.4543(1), c=5.2758(2).											
WARNING ADDITIONAL COMMENT(S) FOUND IN AIDS PRINTOUT ABOVE.											

WRITE
PROCESS PROMPTLY

Figura B2 – Ficha ICDD n° I01873 (CaMnO₃).

I01874

d	2.65	1.87	2.64	3.74	Formula	R	d A	I/IO	h k l
I/I	999	418	280	74	Ca _{0.9} Sm _{0.1} MnO ₃				
Name	Calcium Samarium Manganese Oxide								
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/IO	h k l	
CuKalpha	1.54056	Monochromator	Orthorhombic	Pnma	62				
Intensities	d values		a 5.3028	b 7.4769	c 5.2871				
Diffraction X	Diff. X		A (0.0002)	B (0.0003)	C (0.0002)				
Densitom.	Debye		A	B	C				
Visual	Calc.		A	B	C				
d value std.	Cut off		I/I cor.	D calc.	mp				
Internal			Z	D exp.	Dia.				
External	4.4		4						
Reference (Powder Data)	Melo Jorge, M., Dept. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciências, Univ. de Private Communication (2012)								
Reference (Unit Cell)									
Preparation & Chemistry	Prepared using the sol-gel method by adding appropriate amounts of CaCl ₂ ·6H ₂ O, Sm ₂ O ₃ (preheated at 1173 K for 8 hours) and Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, which were dissolved individually in nitric acid, then the solutions were mixed together along with citric acid in an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 6 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be 85 nm using the Scherrer formula.								
Additional Comments	an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 6 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be 85 nm using the Scherrer formula.								
WARNING	ADDITIONAL COMMENT(S) FOUND IN AIDS PRINTOUT ABOVE.								

Figura B3 – Ficha ICDD n° I01874 (Ca_{0.9}Sm_{0.1}MnO₃).

I01875

d	2.66	1.88	1.87	3.76	Formula	R	d A	I/IO	h k l
					Ca _{0.8} Sm _{0.2} MnO ₃				
I/I	999	384	259	25	Name				
II					Calcium Samarium Manganese Oxide				
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/IO	h k l	
CuKα1	1.54056	Monochromator Type Graph	Orthorhombic	Pnma	62				
Intensities	d values		a 5.3277	b 7.4965	c 5.3068				
Diffraction X	Diff. X		A (0.0003)	B (0.0003)	C (0.0003)				
Densitom.	Guinier								
Visual	Debye								
Calc.	Calc.		A 0.71069	C 0.70790					
d value std.	Cut off		I/I cor.	D calc.	mp				
Internal			Z	D exp.	Dia.				
External	4.4		4						
Reference (Powder Data)	Melo Jorge, I. de Guimaraes e Bioquimica, Fac. de Ciencias, Uni v. de Private Communication (2012)								
Reference (Unit Cell)									
Preparation & Chemistry	Prepared using the sol-gel method by adding appropriate amounts of CaCl ₂ ·6H ₂ O, Sm ₂ O ₃ (preheated at 1173 K for 8 hours) and Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, which were dissolved individually in nitric acid, then the solutions were mixed together along with citric acid in an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 6 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be ~42 nm using the Scherrer formula.								
Additional Comments	an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 6 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be ~42 nm using the Scherrer formula.								
WARNING	ADDITIONAL COMMENT(S) FOUND IN AIDS PRINTOUT ABOVE.								

Figura B4 – Ficha ICDD n° I01875 (Ca_{0.8}Sm_{0.2}MnO₃).

101876

d	2.66	1.89	2.67	3.77	Formula	d A	I/I0	h k l
					CaO.7 SmO.3 Mn O3			
I/I	999	361	287	10	Name			
					Calcium Samarium Manganese Oxide			
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l
CuKa1	1.54056	Mon. X Type: Graph	Orthorhombic	Pnma	62			
Intensities	4 values	a	b	c				
Diffraction X	Diff	5.3502	7.5066	5.3221				
Densitom.	Guinier	(0.0003)	(0.0004)	(0.0003)				
Visual	Debye							
Calc.	Calc.							
d value std.	Cut off	I/I cor.	D calc.	mp				
Internal	4.4		5.473					
External								
Reference (Powder Data)								
Melo Jorge, M., Dept. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciencias, Uni- v. de Private Communication (2012)								
Reference (Unit Cell)								
Preparation & Chemistry								
Prepared using the sol-gel method by adding appropriate amounts of CaCl ₂ ·6H ₂ O, Sm ₂ O ₃ (preheated at 1173 K for 8 hours) and Mn (N O3)2·4H ₂ O, which were dissolved individually in nitric acid, then the solutions were mixed together along with citric acid in an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 5 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be ~42 nm using the Scherrer formula.								
Additional Comments								
an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 5 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be ~42 nm using the Scherrer formula.								
WARNING ADDITIONAL COMMENT(S) FOUND IN AIDS PRINTOUT ABOVE.								

Figura B5 – Ficha ICDD n° 101876 (Ca_{0.7}Sm_{0.3}MnO₃).

101877

d	2.57	1.90	2.69	3.79	Formula	d A	I/I0	h k l
					CaO.6 SmO.4 Mn O3			
I/I	999	332	253	17	Name			
					Calcium Samarium Manganese Oxide			
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l
CuKa1	1.54056	Mon. X Type: Graph	Orthorhombic	Pnma	62			
Intensities	4 values	a	b	c				
Diffraction X	Diff	5.2889	7.5343	5.3450				
Densitom.	Guinier	(0.0003)	(0.0004)	(0.0002)				
Visual	Debye							
Calc.	Calc.							
d value std.	Cut off	I/I cor.	D calc.	mp				
Internal	4.4		5.728					
External								
Reference (Powder Data)								
Melo Jorge, M., Dept. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciencias, Uni- v. de Private Communication (2012)								
Reference (Unit Cell)								
Preparation & Chemistry								
Prepared using the sol-gel method by adding appropriate amounts of CaCl ₂ ·6H ₂ O, Sm ₂ O ₃ (preheated at 1173 K for 8 hours) and Mn (N O3)2·4H ₂ O, which were dissolved individually in nitric acid, then the solutions were mixed together along with citric acid in an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 5 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be ~42 nm using the Scherrer formula.								
Additional Comments								
an amount equivalent to the total number of moles of metal ions. The temperature was raised to 390-420 K to promote polymerization and remove the solvents. The solution became viscous and the color changed from yellow to brown with the formation of a large amount of gases (nitrogen and carbon oxides). The mixture ignited resulting in a voluminous combustion product. The self-propagating combustion was complete within a few seconds, giving rise to a brownish-black ash material. The decomposition of most of the organic carbon residue was performed in a sand bath at 673 K for about 203 hours followed by heating at 873 K for 5 hours in a furnace. The resin became a black solid mass and the obtained material was pulverized using an agate mortar and pestle. Thermal treatments were performed in air atmosphere at 1073 K for 18 hours with intermediate grindings. Average crystallite size calculated to be ~42 nm using the Scherrer formula.								
WARNING ADDITIONAL COMMENT(S) FOUND IN AIDS PRINTOUT ABOVE.								

Figura B6 – Ficha ICDD n° 101877 (Ca_{0.6}Sm_{0.4}MnO₃).

Anexo C – Imagens de SEM e de AFM dos filmes depositados a $P=25$ W a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $x=0,2$ e $x=0,3$) em substratos de ITO e de quartzo

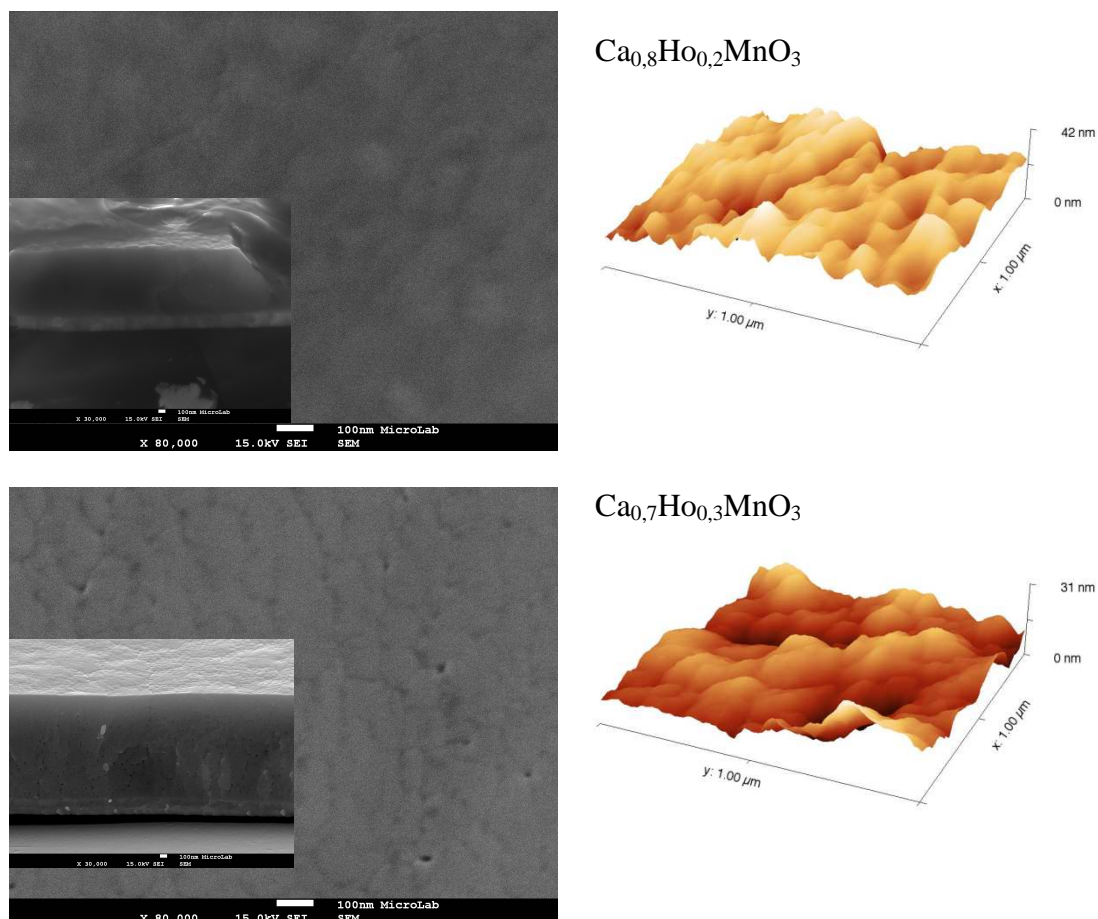


Figura C1 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de ITO e $P=25$ W.

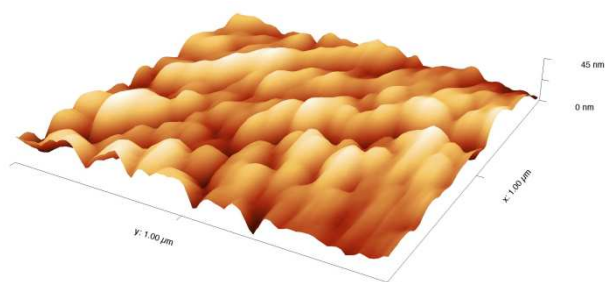
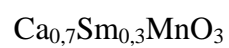
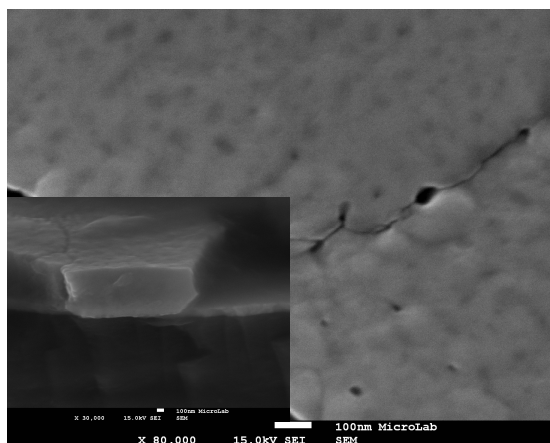
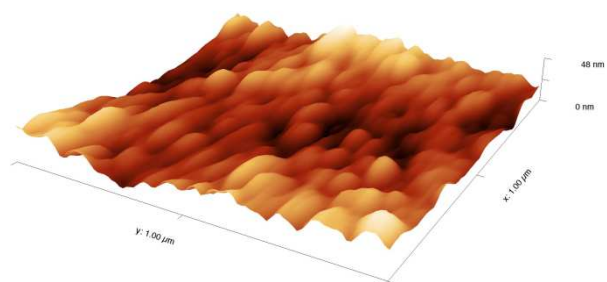
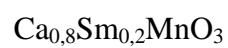
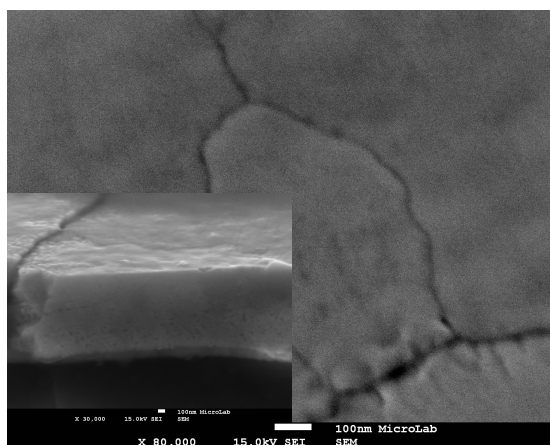


Figura C2 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de ITO e $P=25$ W.

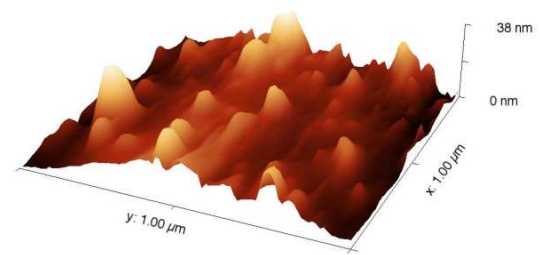
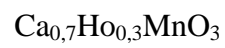
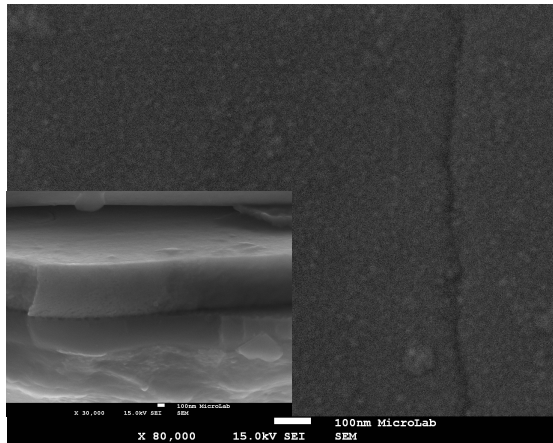
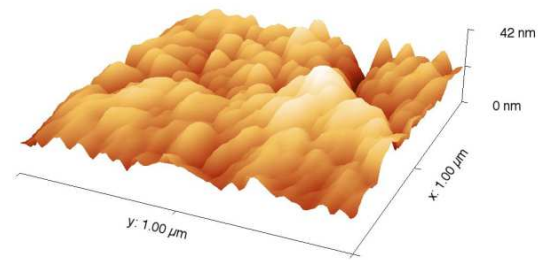
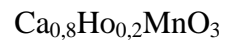
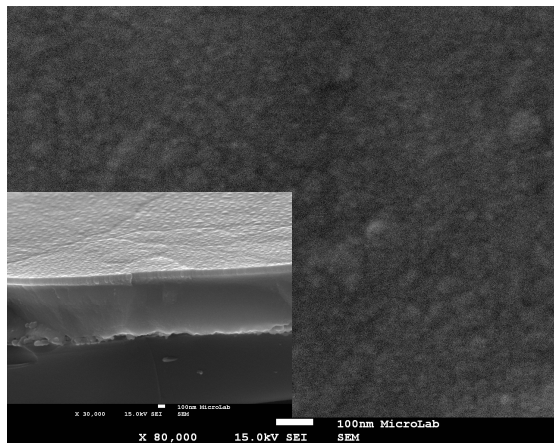


Figura C3 – Imagens de SEM (imagem de superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de quartzo e $P=25$ W.

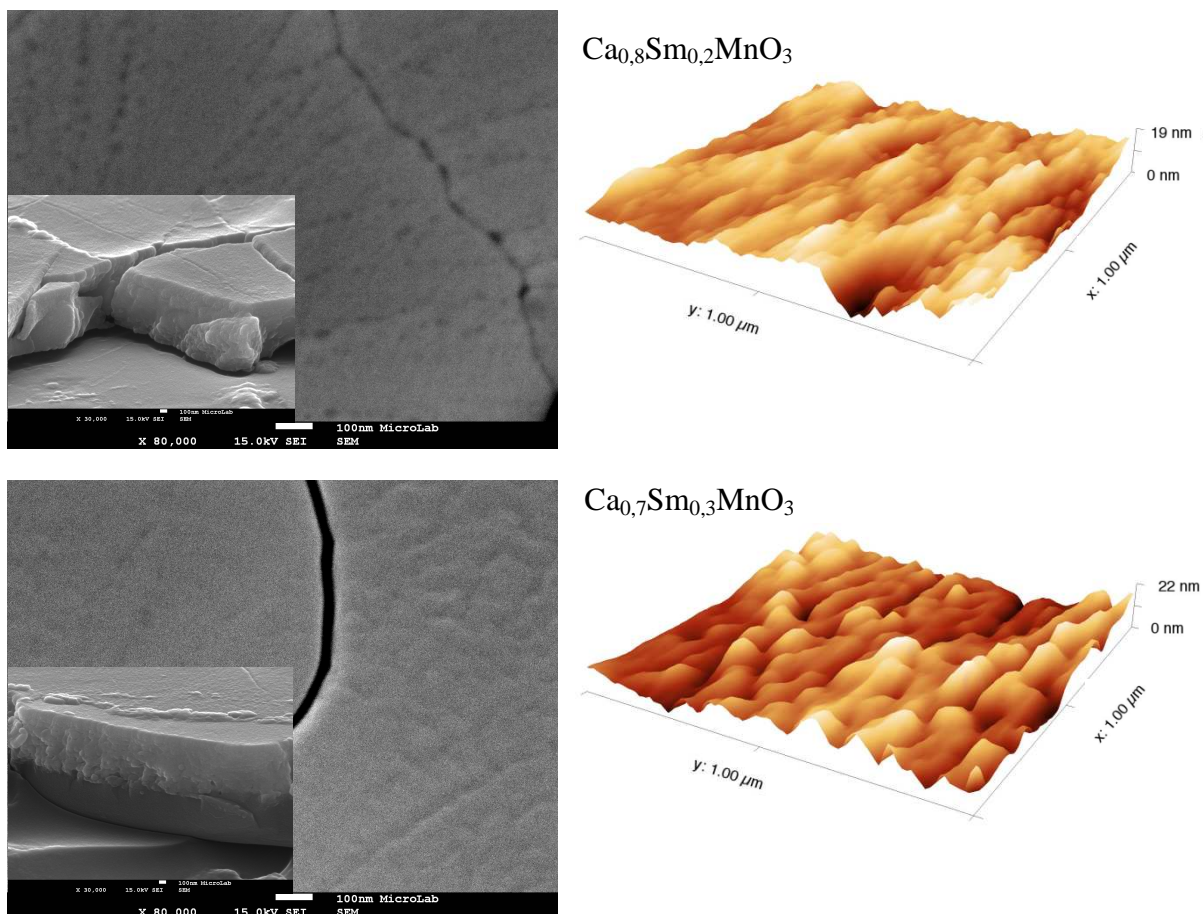


Figura C4 – Imagens de SEM (imagens da superfície (x 80,000) e corte transversal (x 30,000)) e de AFM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) em substrato de quartzo e $P=25$ W.

Anexo D – Voltamogramas cíclicos dos filmes depositados em ITO a $P=25$ W a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$)

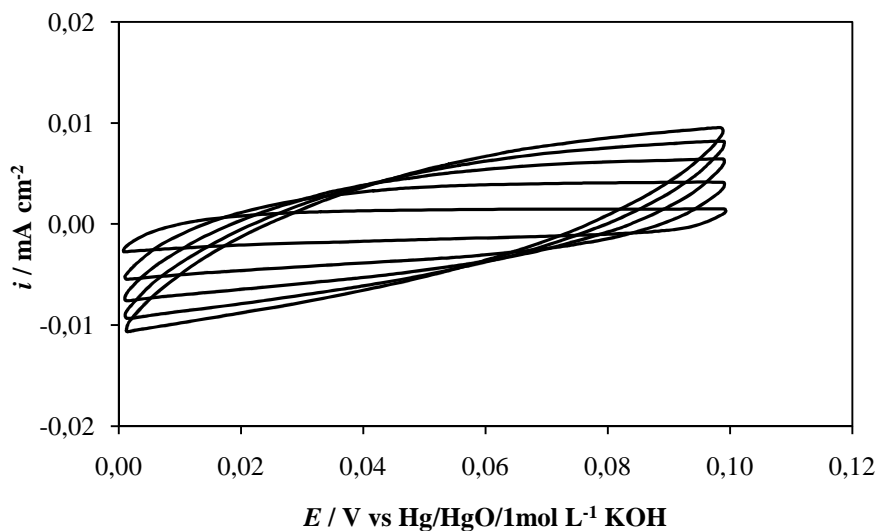


Figura D1 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ em substrato de ITO ($P=25$ W), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,100 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1} .

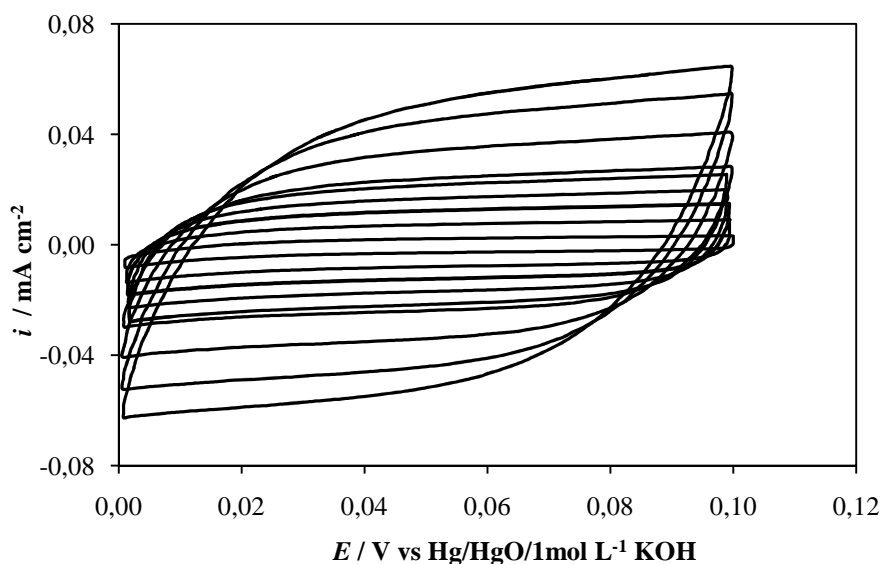


Figura D2 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25$ W), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre 0,00 a +0,100 V com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1} .

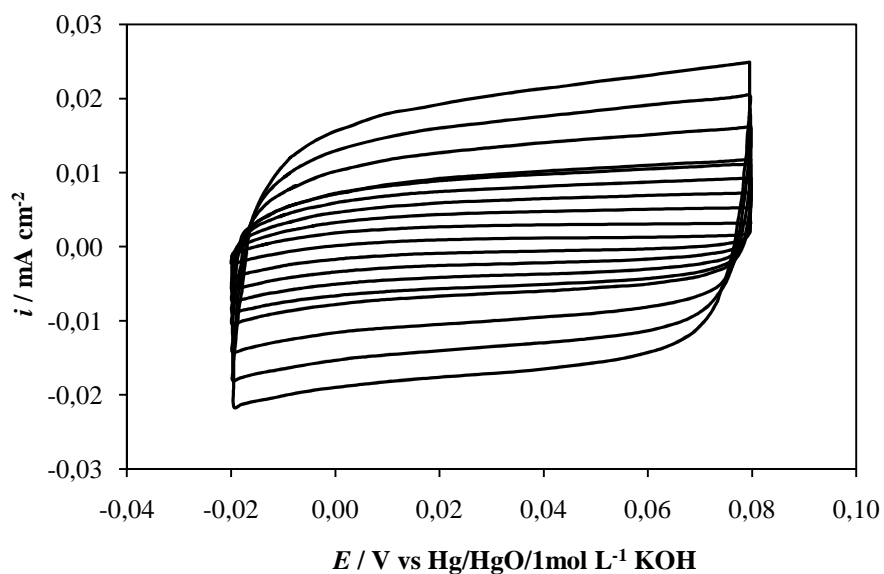


Figura D3 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,02$ a $+0,08\text{ V}$ com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1} .

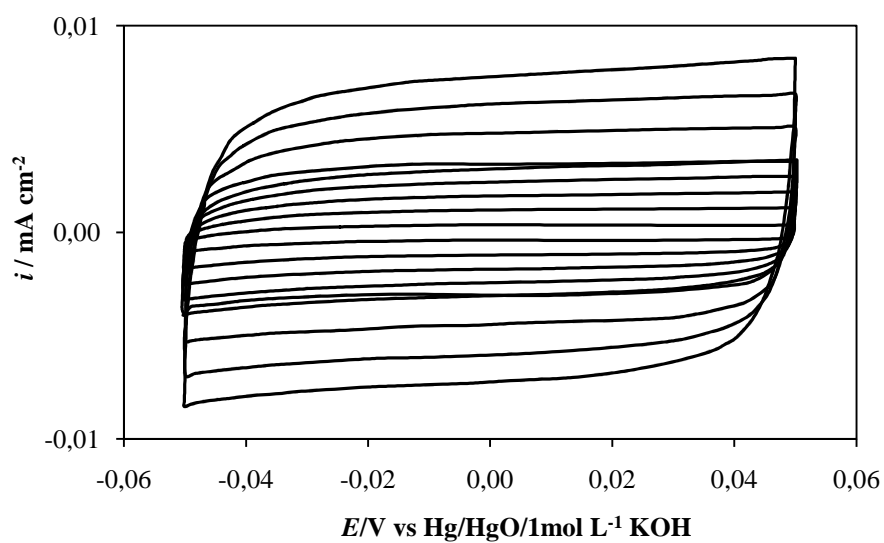


Figura D4 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,05$ a $+0,05\text{ V}$ com velocidades de varrimento de 25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3 e 1 mV s^{-1} .

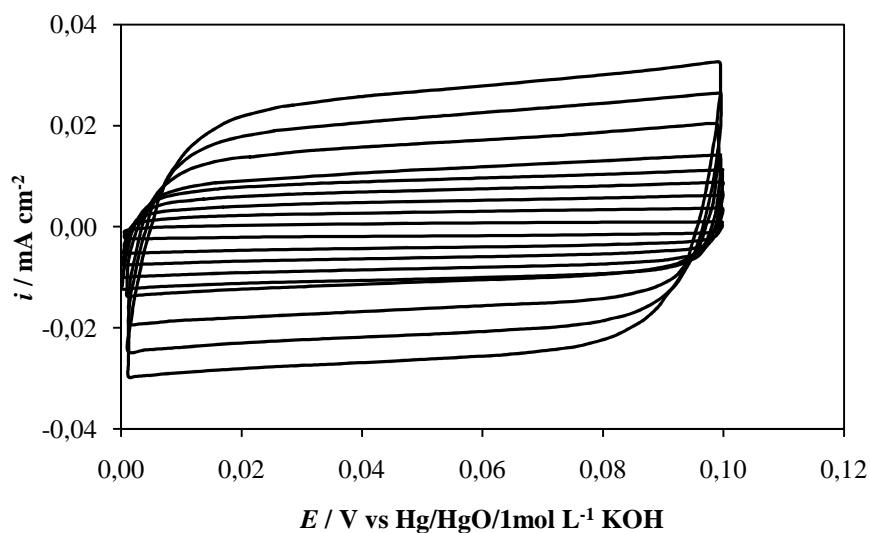


Figura D5 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $0,00$ a $+0,10\text{ V}$ com velocidades de varrimento de $25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3$ e 1 mV s^{-1} .

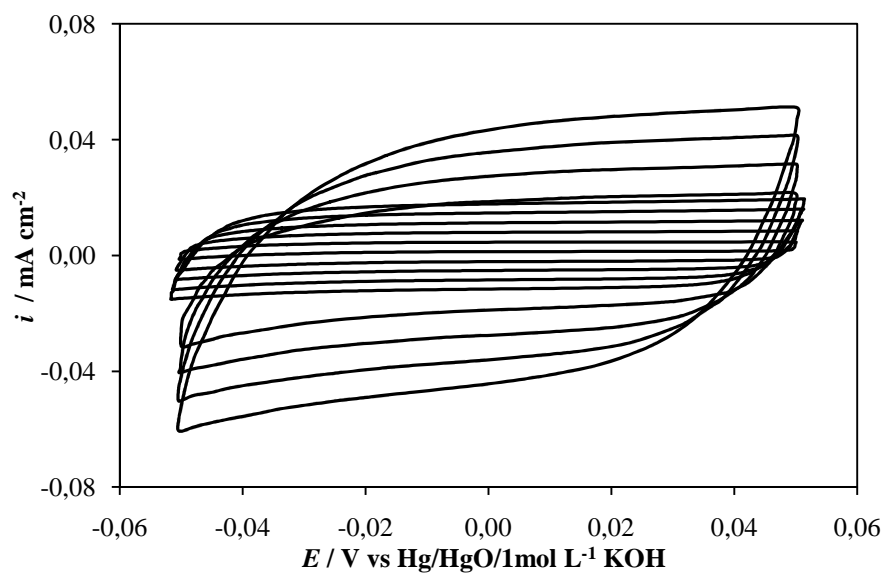


Figura D6 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $-0,05$ a $+0,05\text{ V}$ com velocidades de varrimento de $25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3$ e 1 mV s^{-1} .

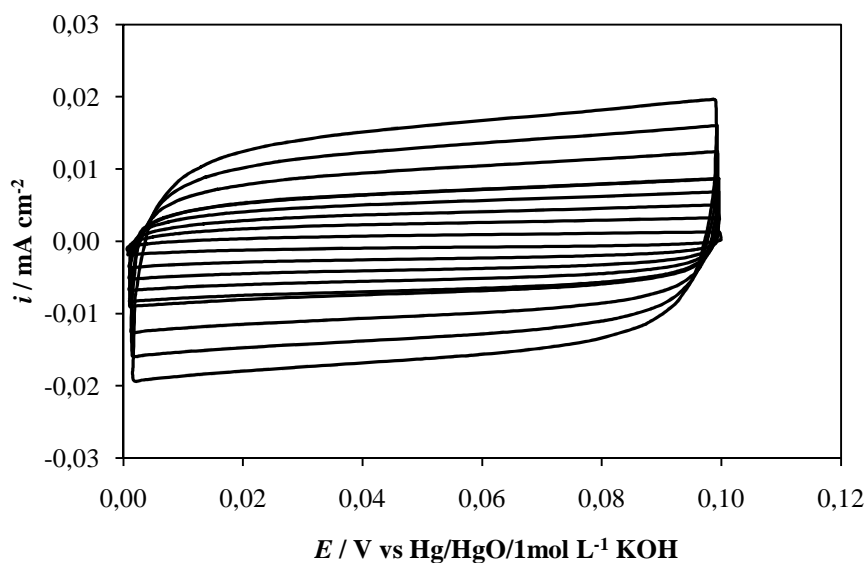


Figura D7 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $0,00$ a $+0,10\text{ V}$ com velocidades de varrimento de $25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3$ e 1 mV s^{-1} .

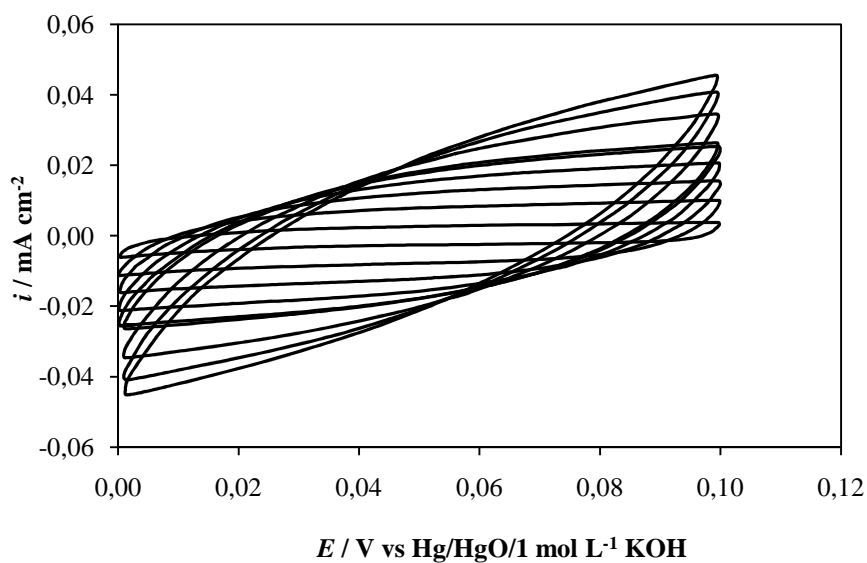


Figura D8 – Voltamogramas cíclicos do eléctrodo de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25\text{ W}$), realizados em 1 mol L^{-1} de KOH entre $0,00$ a $+0,10\text{ V}$ com velocidades de varrimento de $25, 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3$ e 1 mV s^{-1} .

Anexo E – Espectros de impedância electroquímica

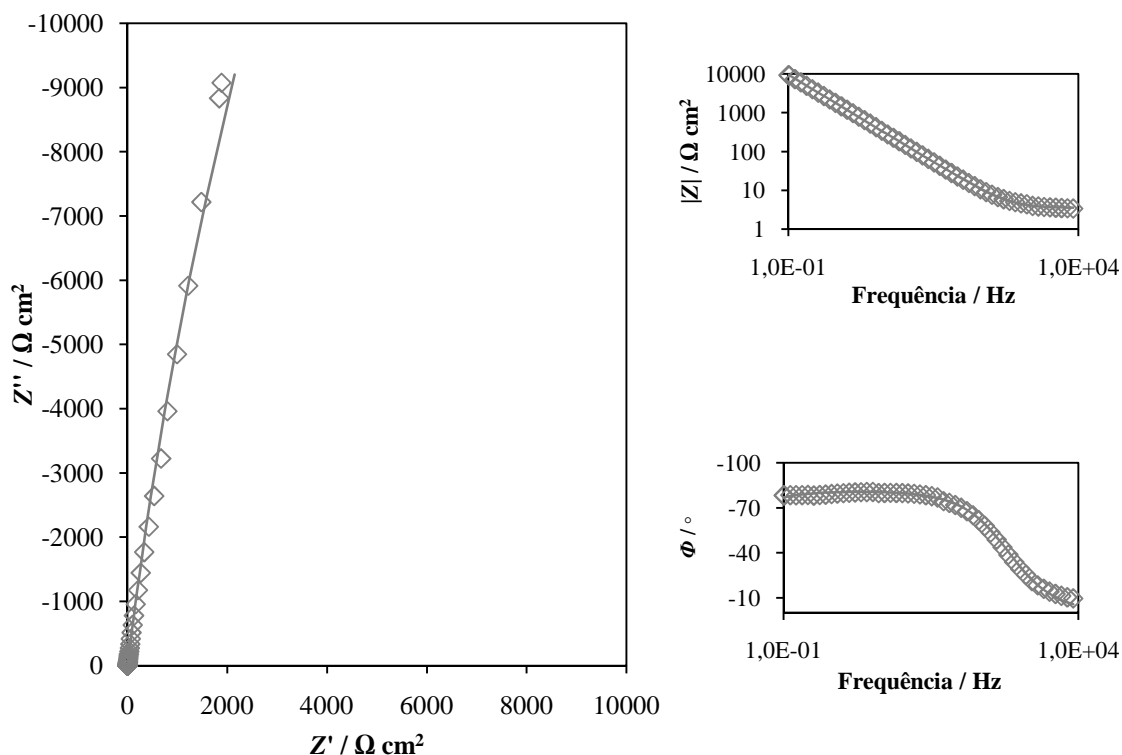


Figura E1 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o substrato de ITO, realizado em 1 mol L⁻¹ de KOH ao potencial de +0,150 V vs Hg/HgO.

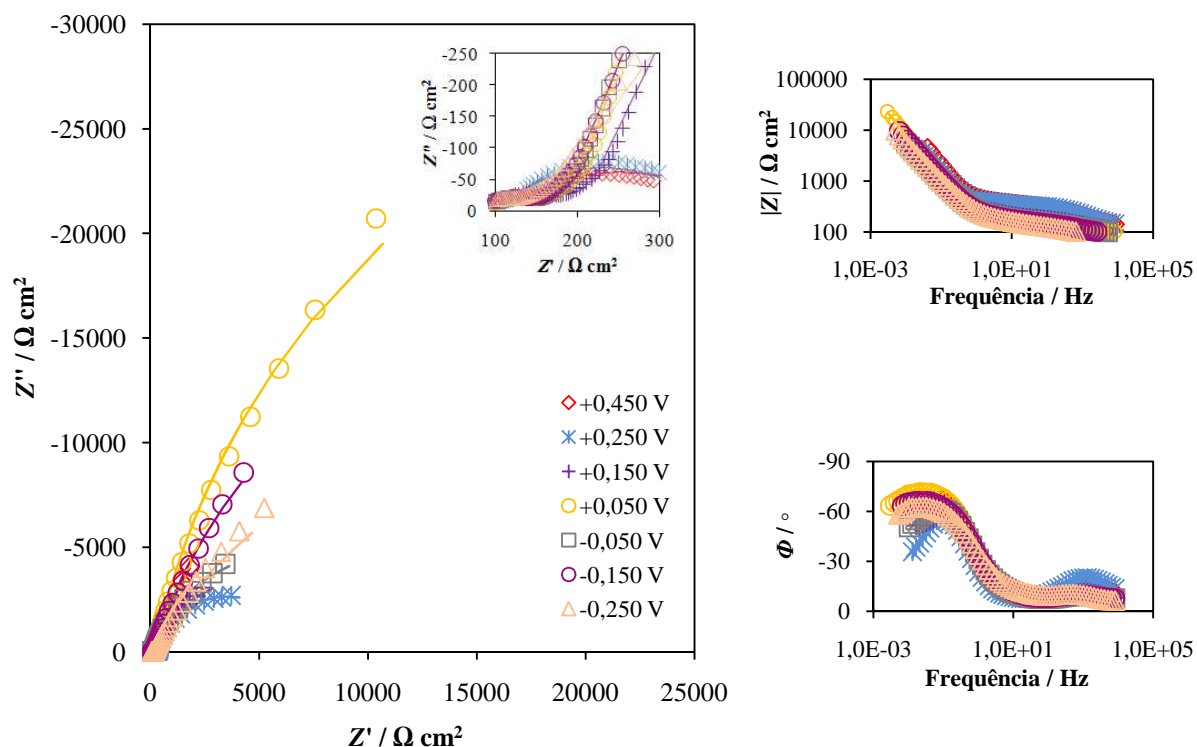


Figura E2 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de Ca_{0,9}Sm_{0,1}MnO₃ em substrato de ITO ($P=25$ W), realizado em 1 mol L⁻¹ de KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.

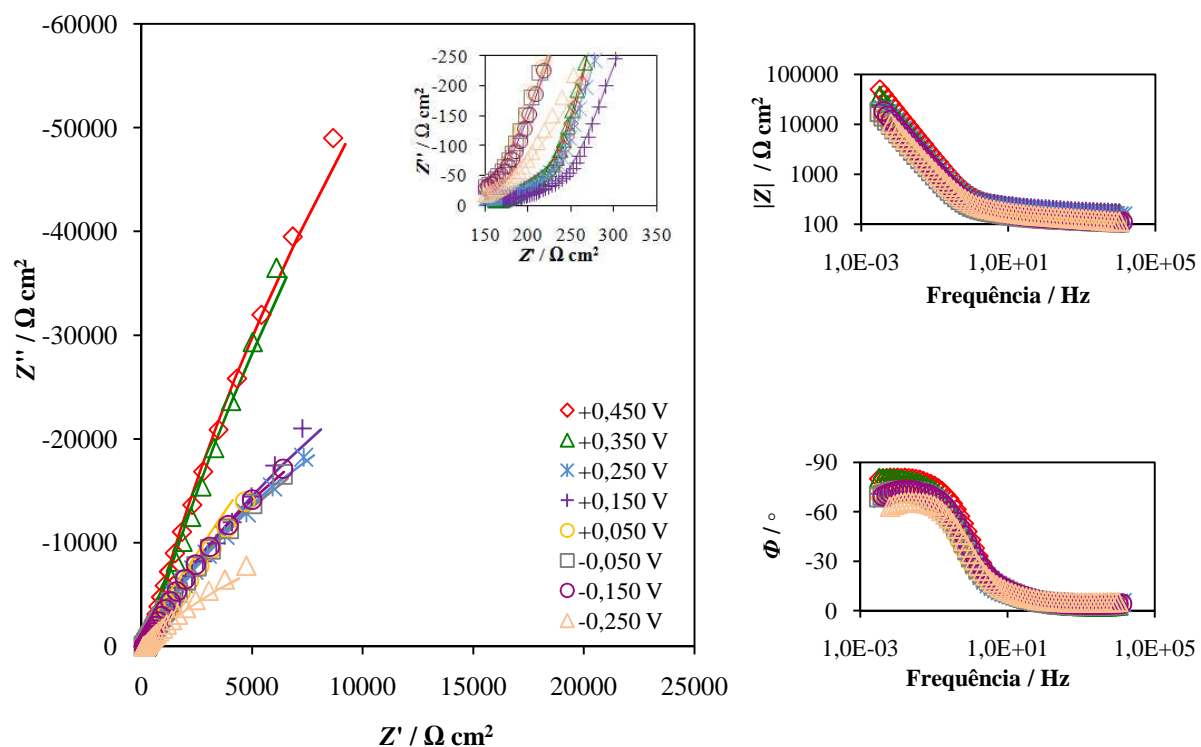


Figura E3 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25 \text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.

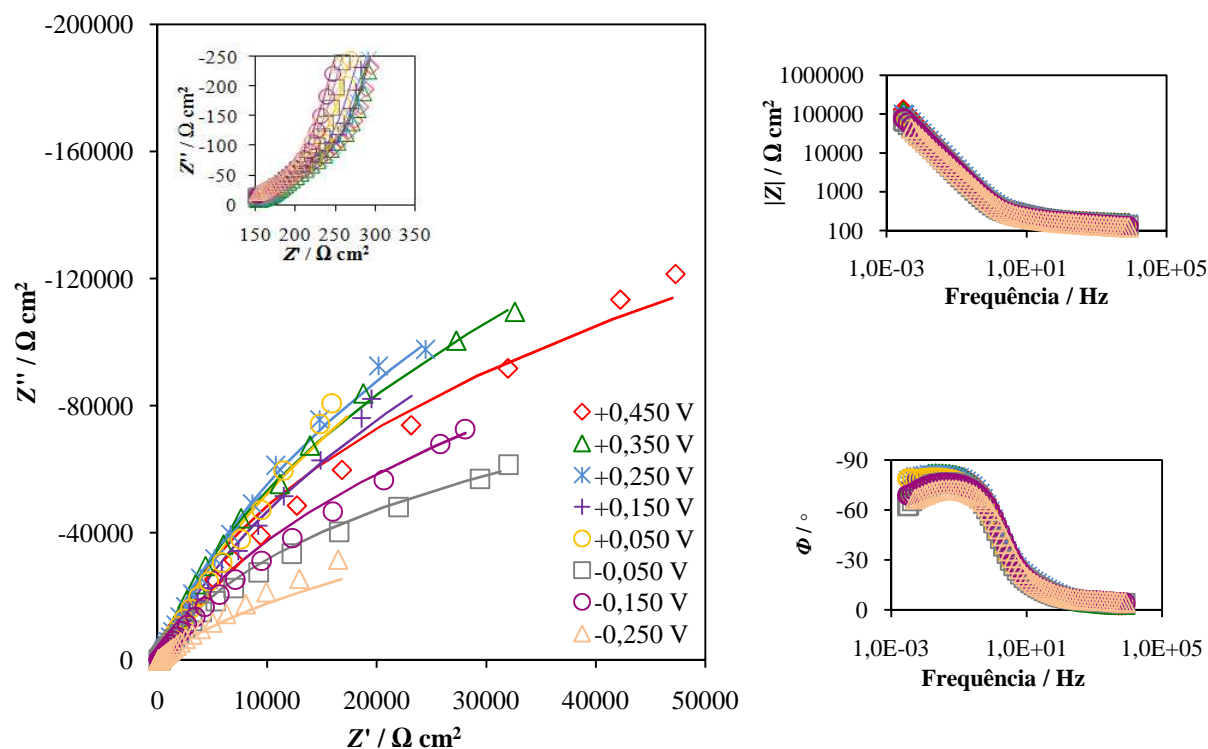


Figura E4 – Espectros de impedância (experimental e simulado) obtidos para o eléctrodo de $\text{Ca}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{MnO}_3$ em substrato de ITO ($P=25 \text{ W}$), realizado em 1 mol L^{-1} de KOH no intervalo de potencial de +0,450 a -0,250 V vs Hg/HgO. Inserção: linha recta obtida no intervalo de 10 a 100 Hz de frequência.

Anexo F – Imagens de TEM dos filmes obtidos a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) usando a potência aplicada de 25 W

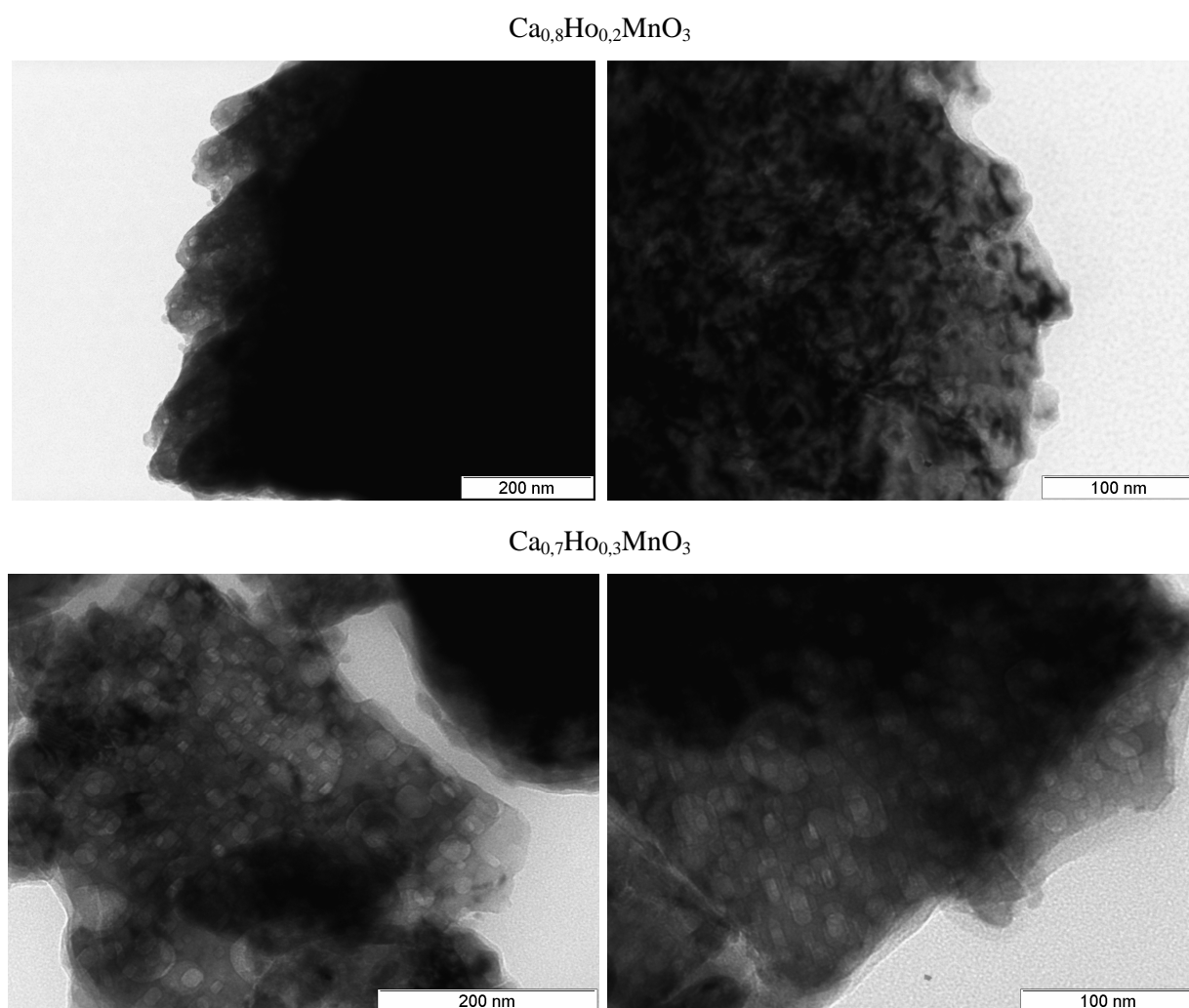


Figura F1 – Imagens de TEM dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,2$ e $x=0,3$) com $P=25$ W.

Anexo G – Espectros de absorção dos filmes depositados a $P=25$ W em substratos de quartzo a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$, Sm e $0 \leq x \leq 0,4$)

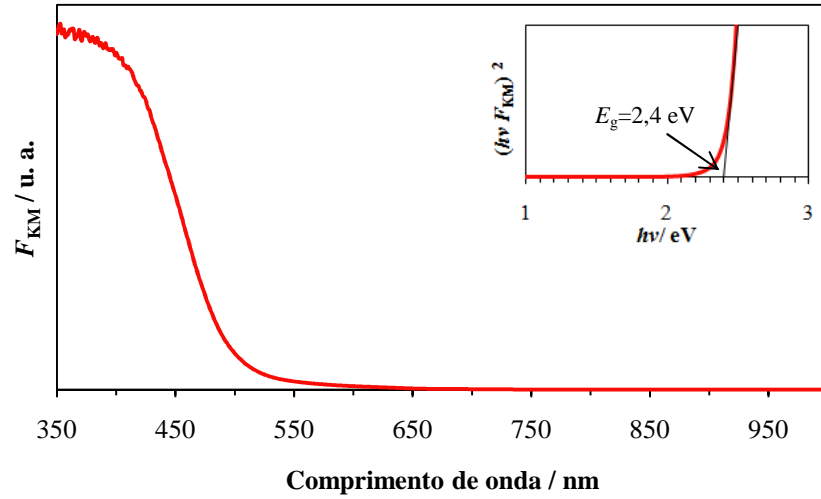


Figura G1 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico do filme preparado a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$) em substrato de quartzo e $P=25$ W.

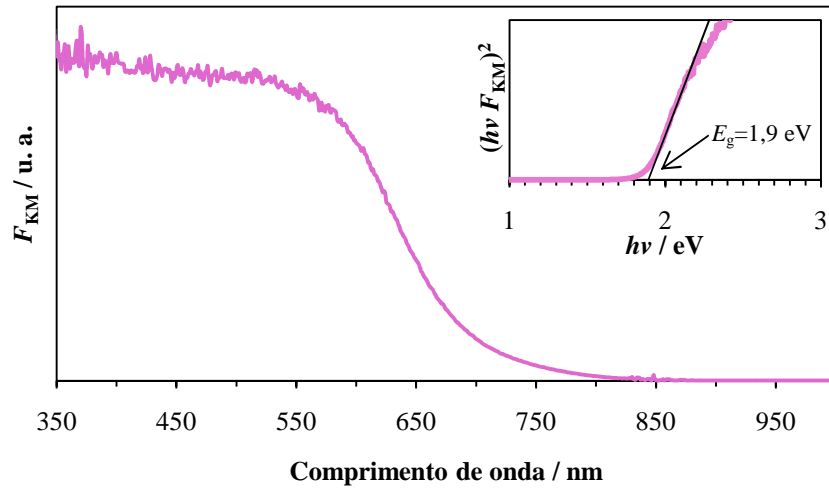


Figura G2 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{\text{KM}}=(F_{\text{KM}} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

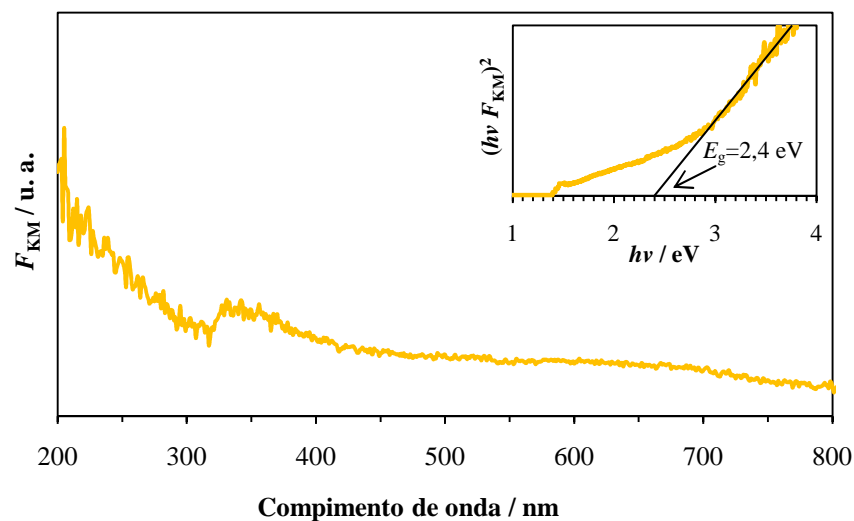


Figura G3 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,7}\text{Sm}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

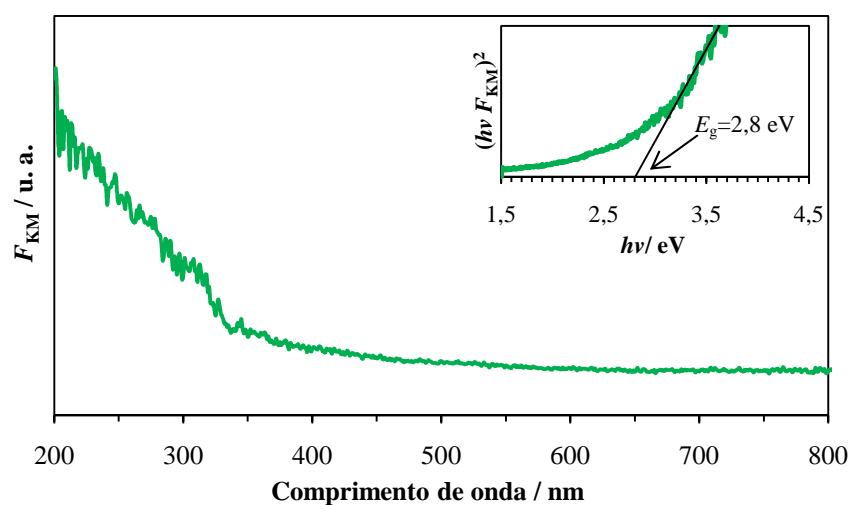


Figura G4 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

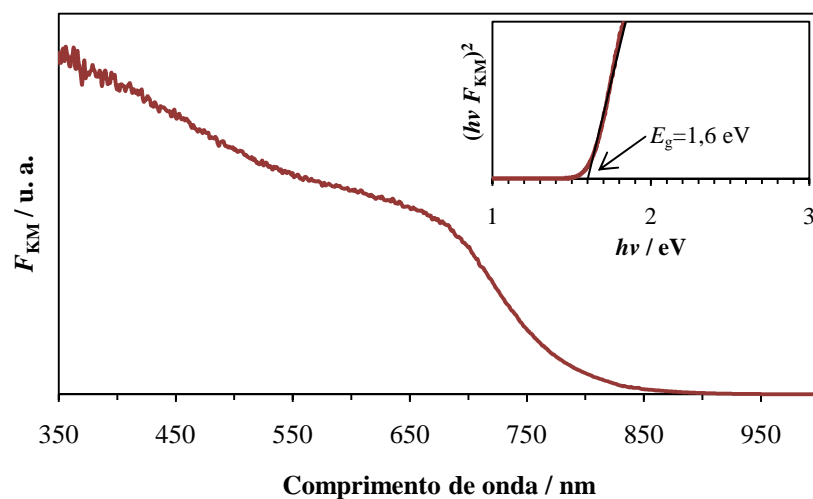


Figura G5 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

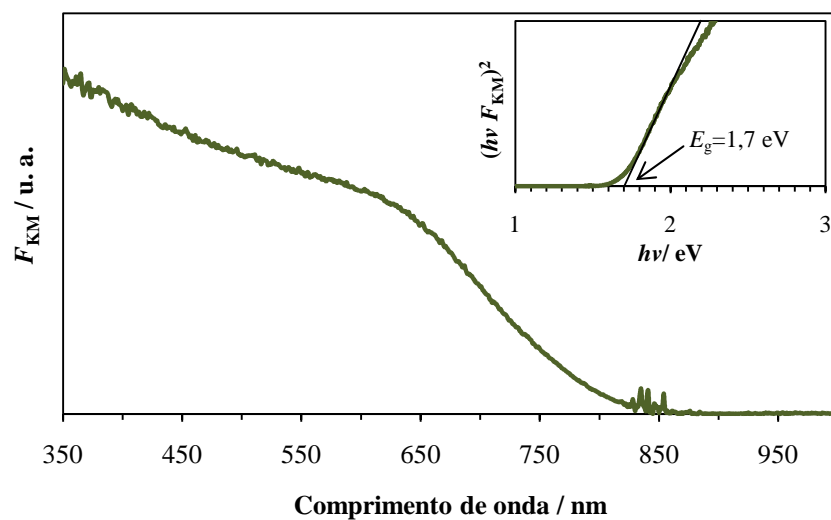


Figura G6 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

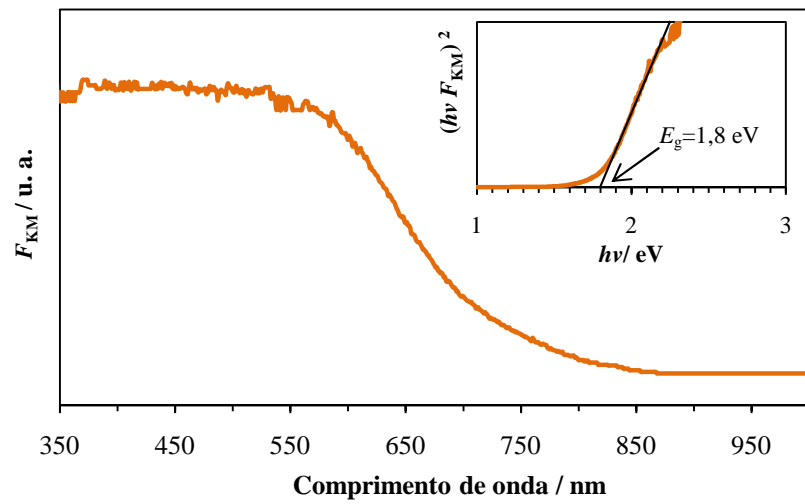


Figura G7 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

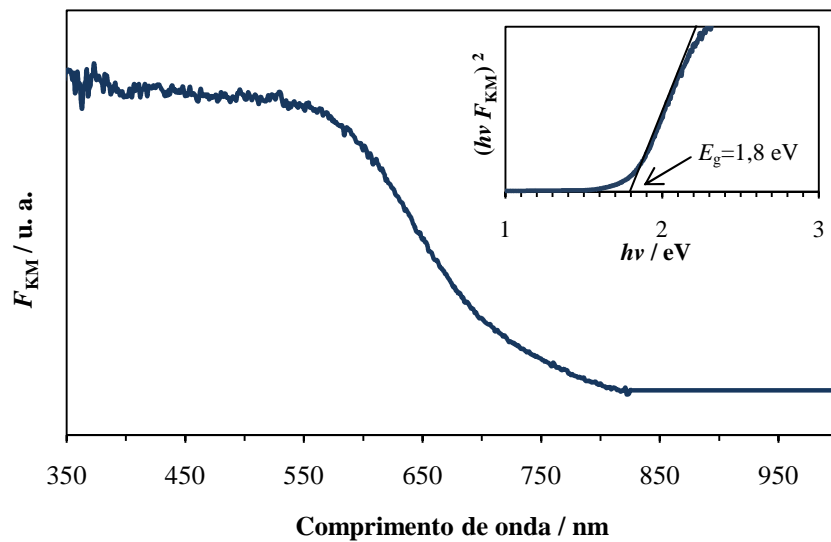


Figura G8 – Espectros de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} hv)^2$ versus hv , para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo e $P=25$ W.

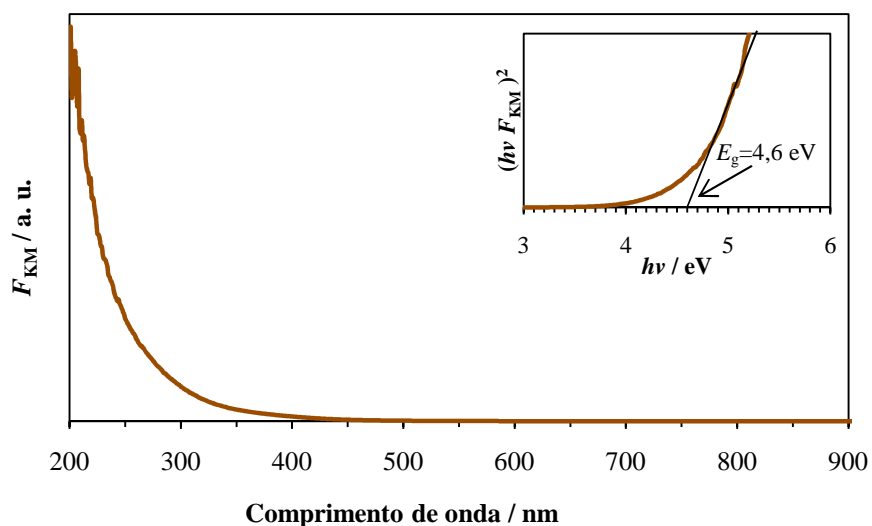


Figura G9 – Espectro de absorção, após conversão da reflectância difusa em KM. Em inserção: Gráficos da função $f_{KM}=(F_{KM} h\nu)^2$ versus $h\nu$, para a determinação da energia do hiato óptico dos filmes depositados a partir de pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$) em substrato de quartzo e $P=15$ W.

Anexo H – Espectros de absorção das amostras resultantes das fotodegradações da rodamina 6G 5 ppm

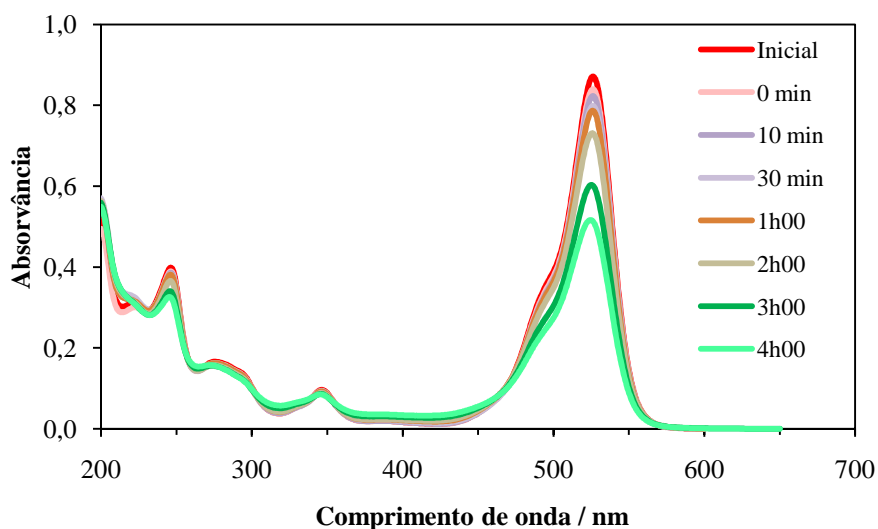


Figura H1 – Espectro de UV-vis do ensaio de fotólise da solução aquosa 5 ppm de rodamina 6G.

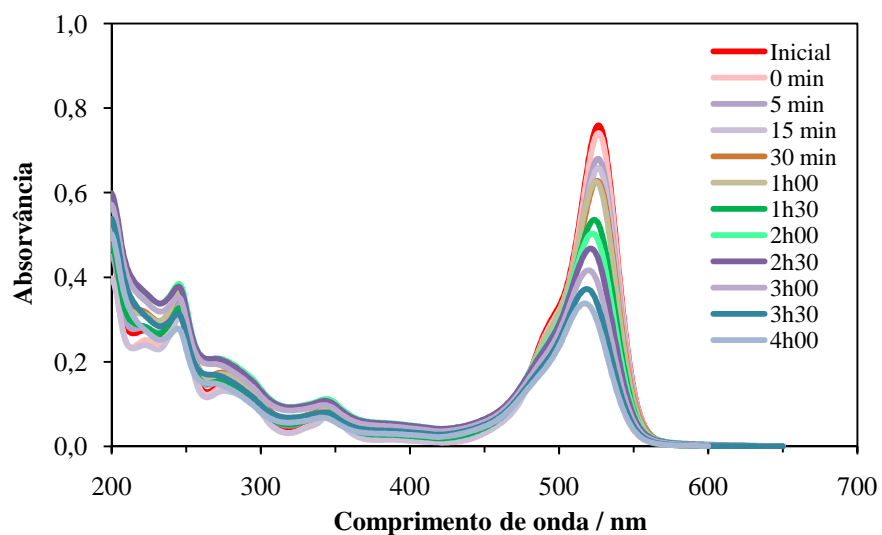


Figura H2 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

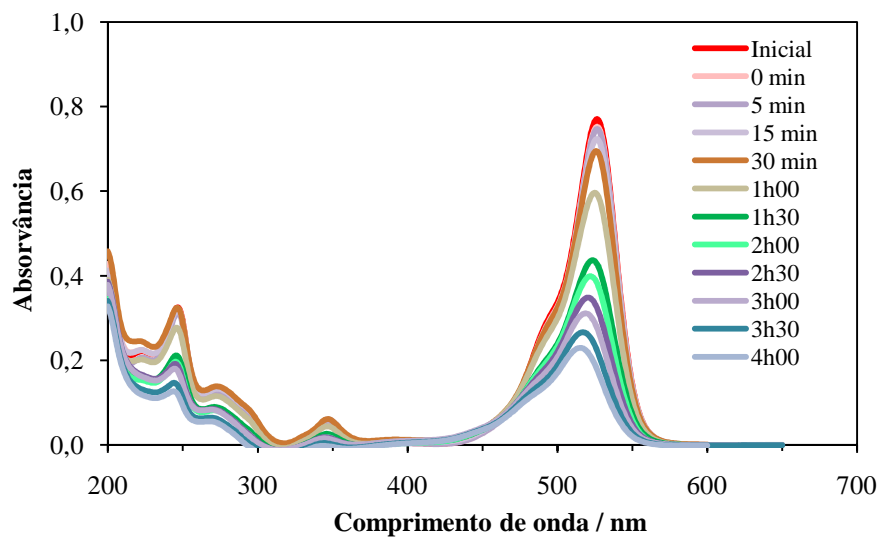


Figura H3 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme $\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

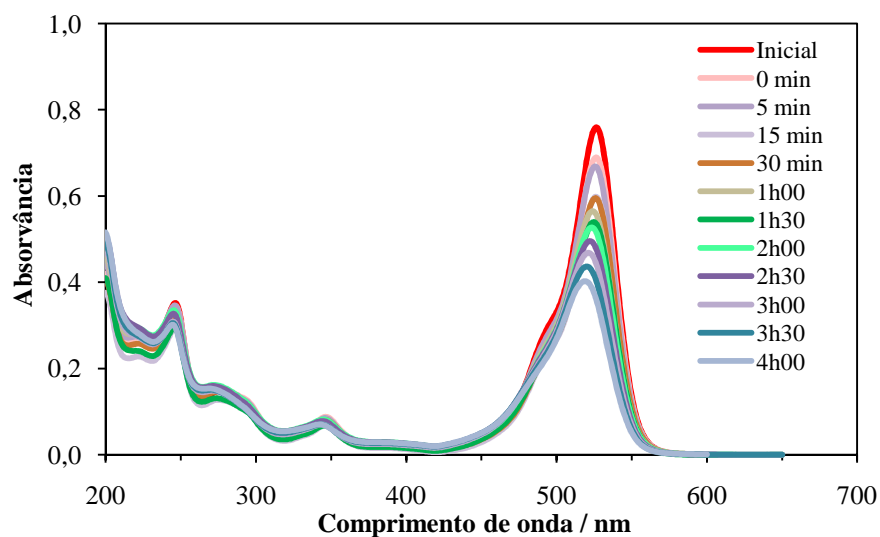


Figura H4 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

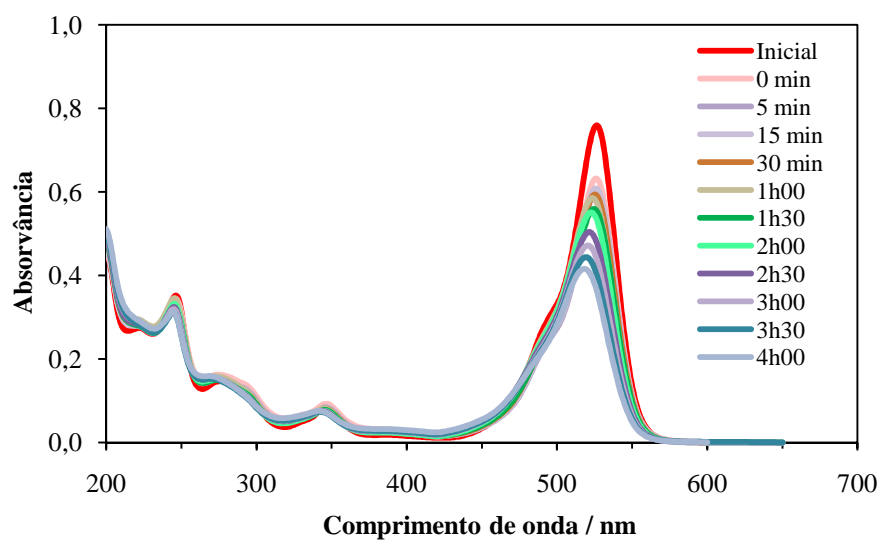


Figura H5 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

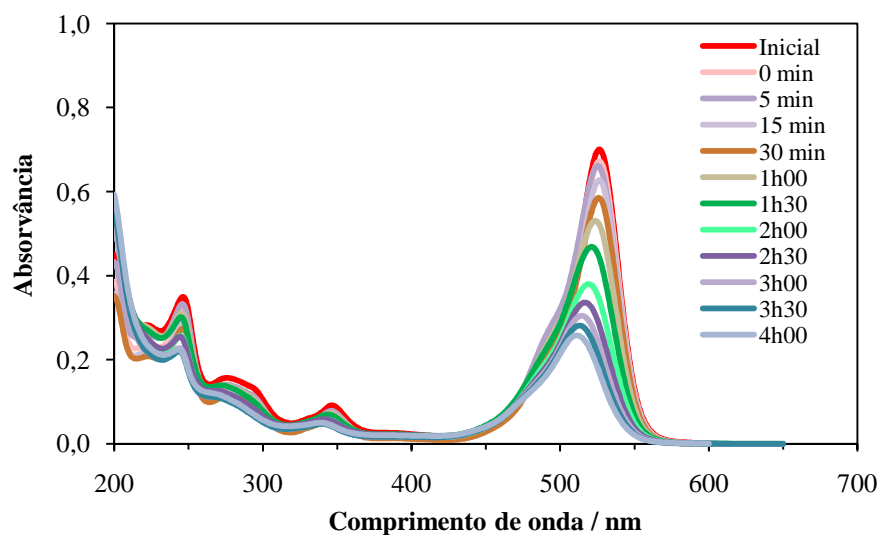


Figura H6 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

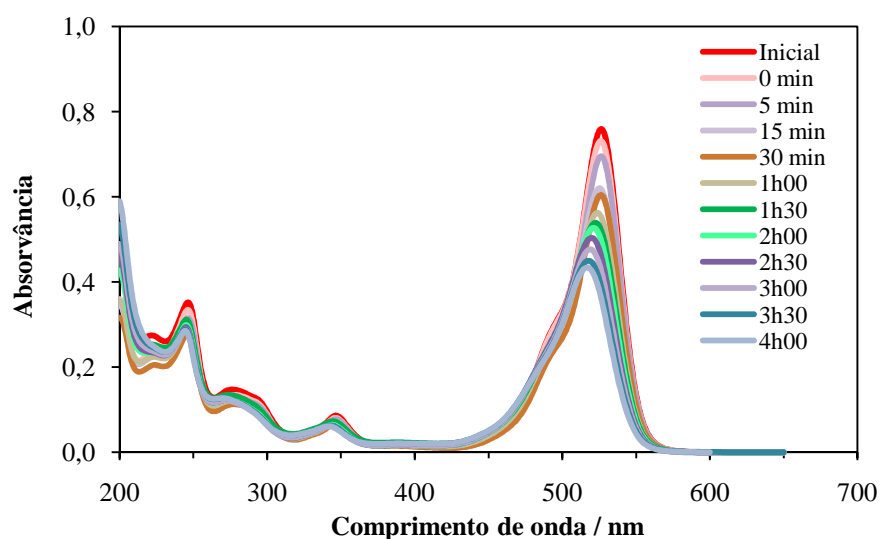


Figura H7 – Espectro de UV-vis da fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

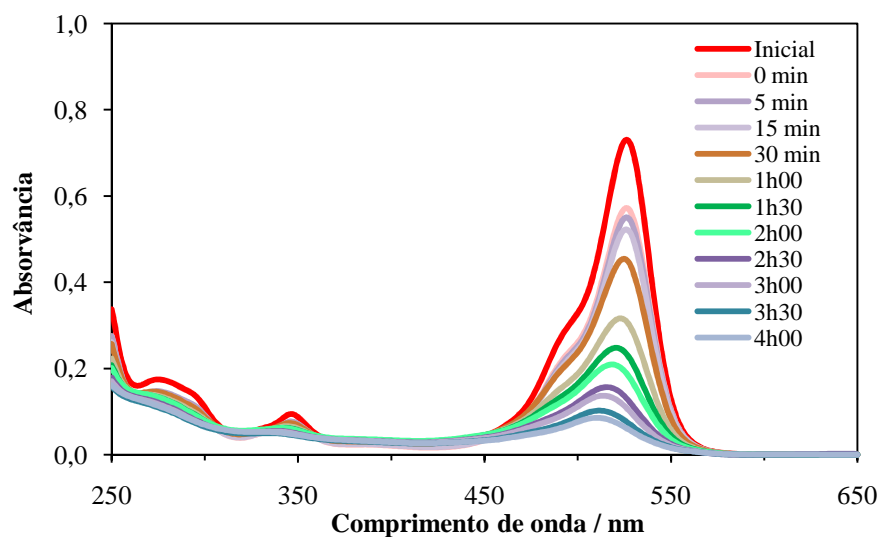


Figura H8 – Espectro de UV-vis da 1ª fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

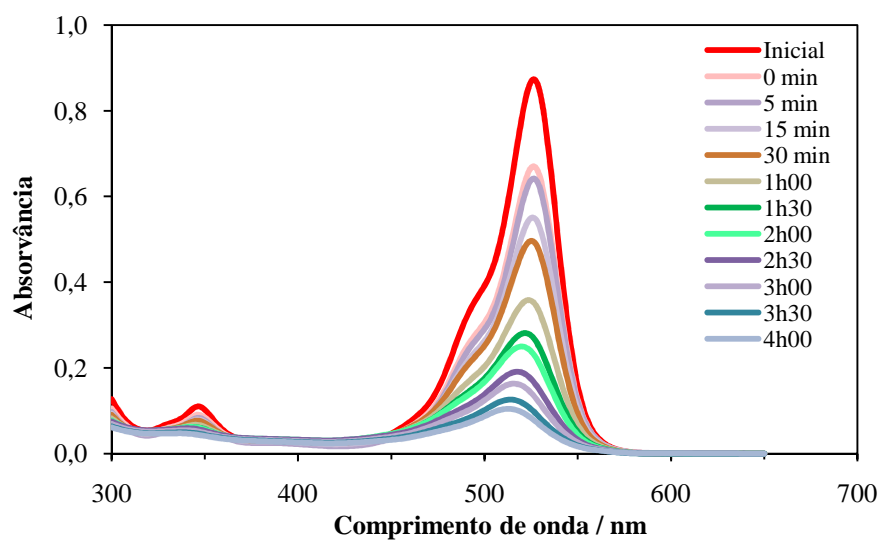


Figura H9 – Espectro de UV-vis da 2ª fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

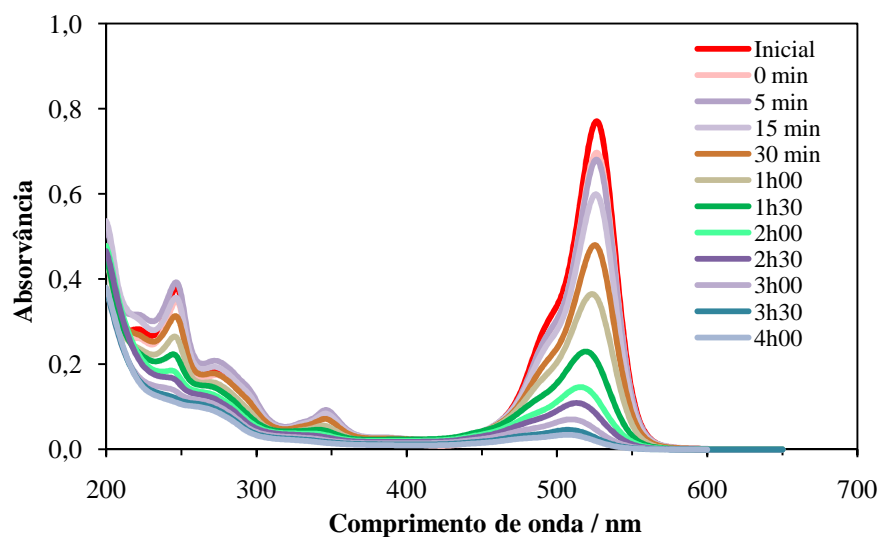


Figura H10 – Espectro de UV-vis da 3ª fotodegradação da solução aquosa 5 ppm de Rh6G, usando o filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) como fotocatalisador.

Anexo I – Difractogramas de raios-X dos filmes em substrato de quartzo, usados como fotocatalisadores, antes e após cada ensaio de degradação

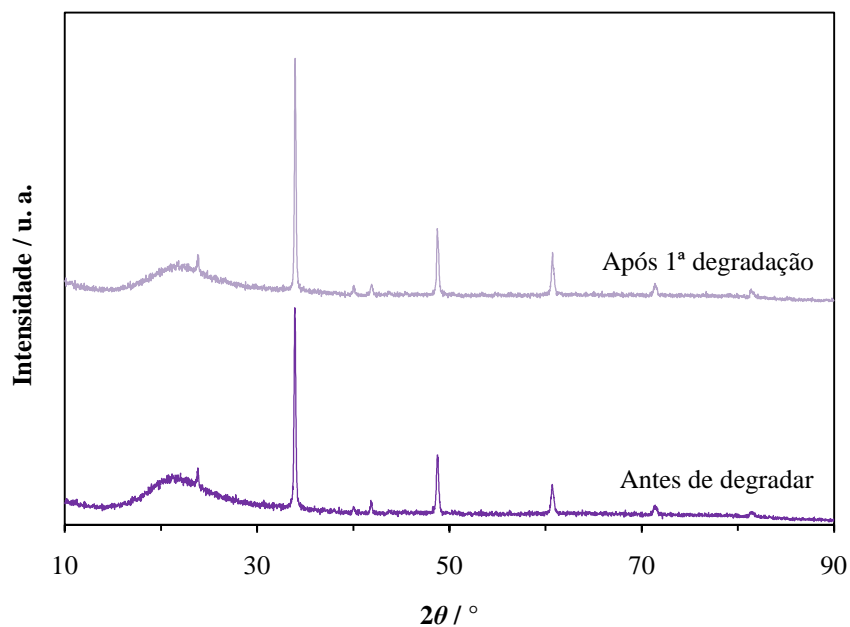


Figura I1 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

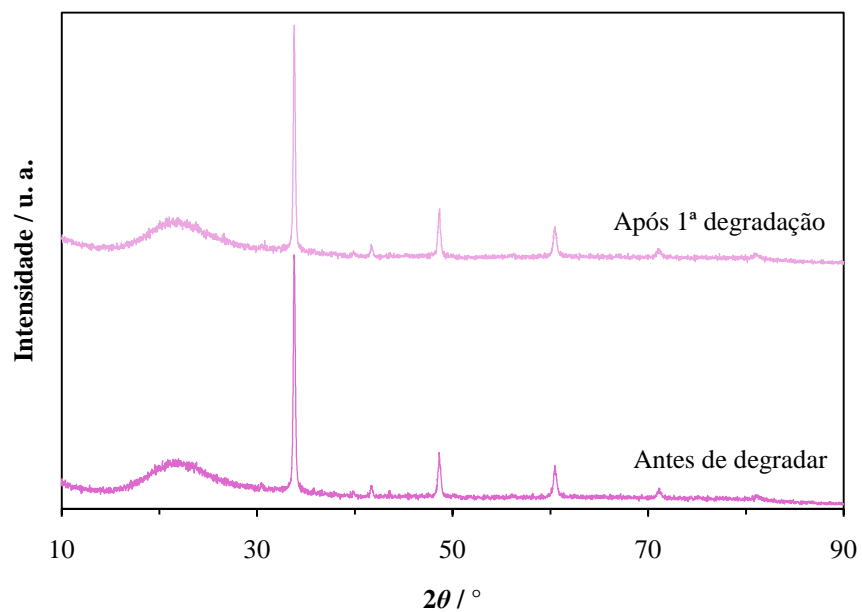


Figura I2 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

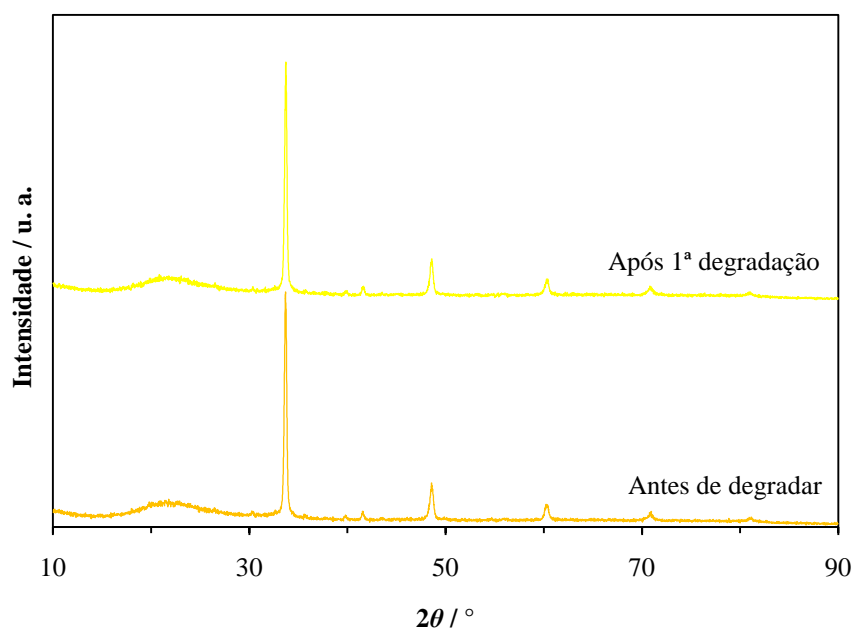


Figura I3 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

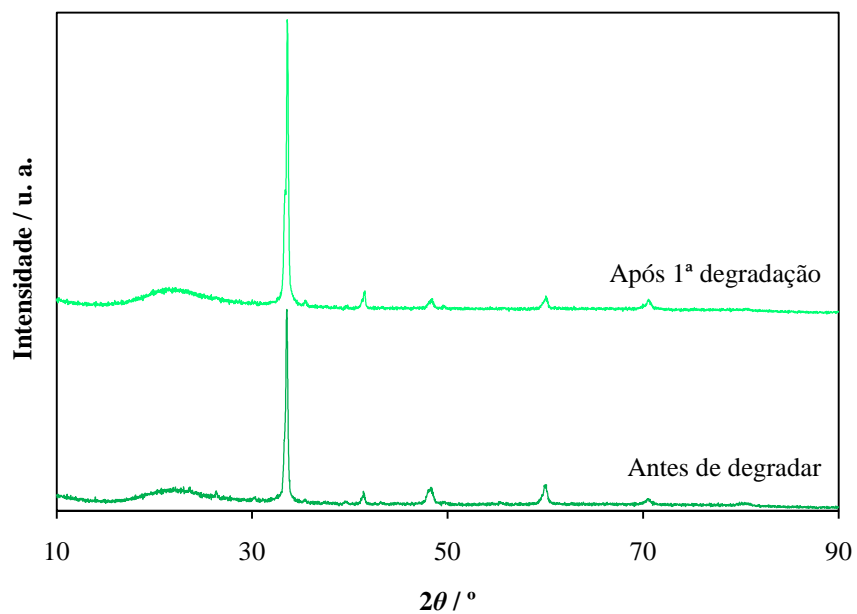


Figura I4 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

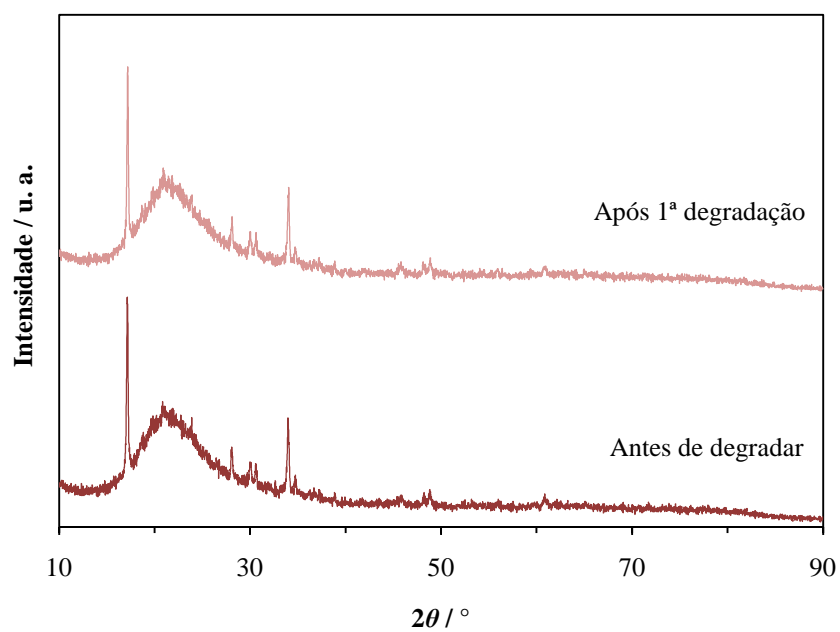


Figura I5 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

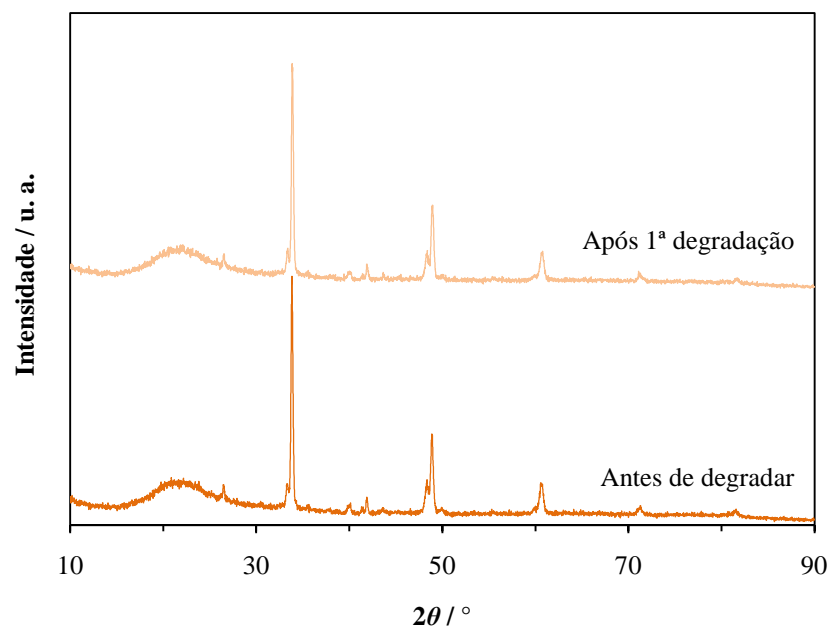


Figura I6 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

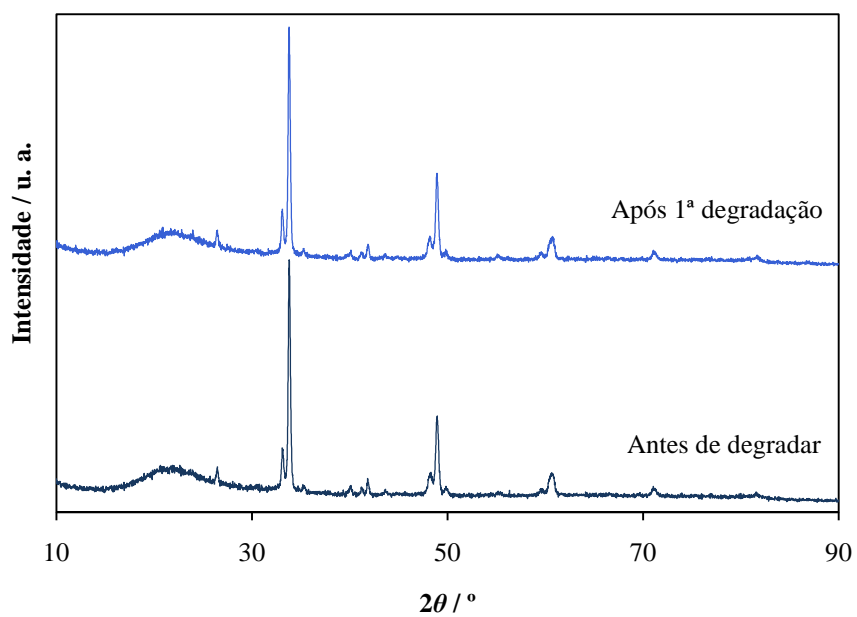


Figura I7 – Difractogramas de raios-X do filme de $\text{Ca}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

Anexo J – Espectros de DRIFTS dos filmes em substrato de quartzo, usados como fotocatalisadores, antes e após o ensaio de degradação

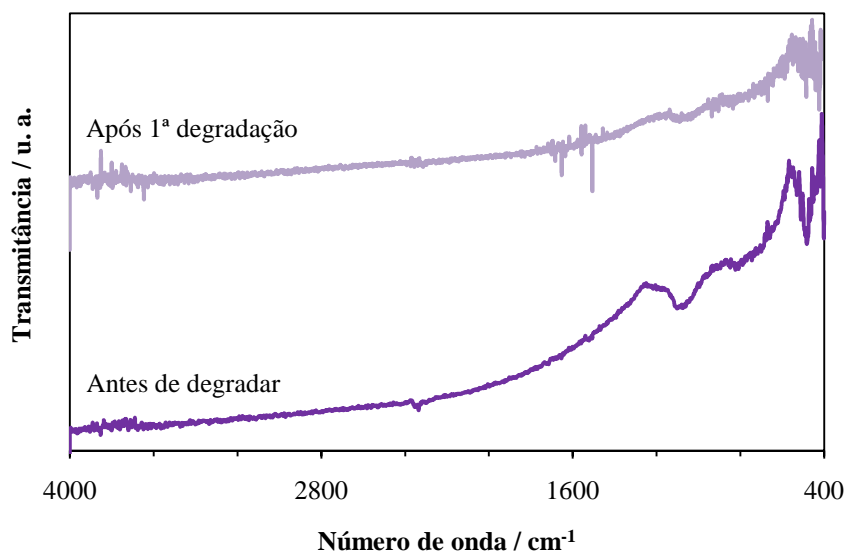


Figura J1 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

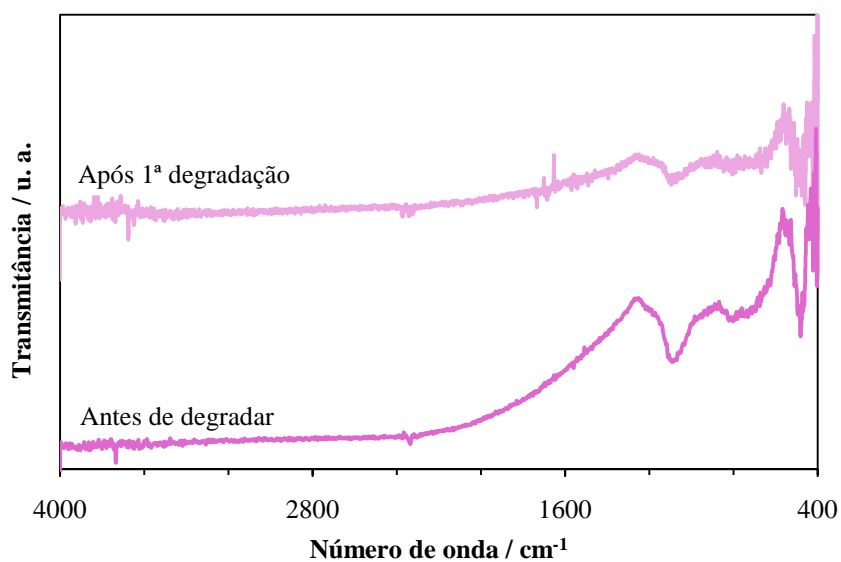


Figura J2 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

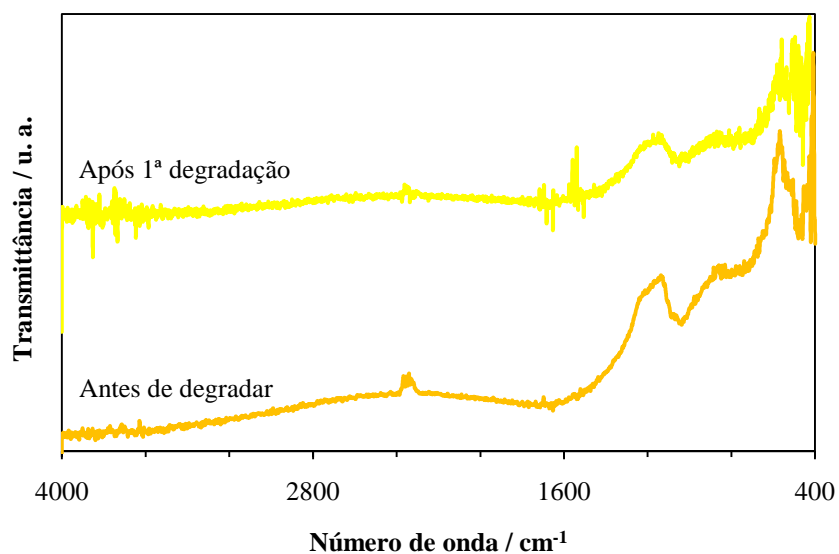


Figura J3 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

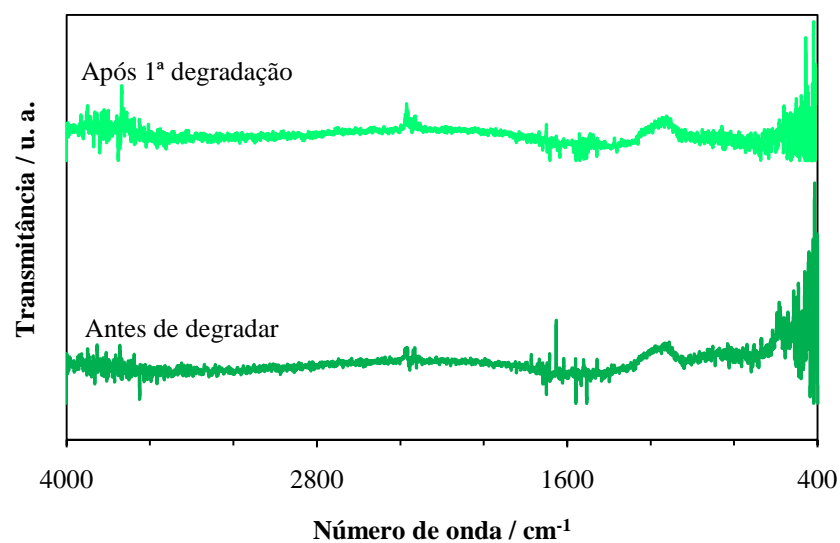


Figura J4 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

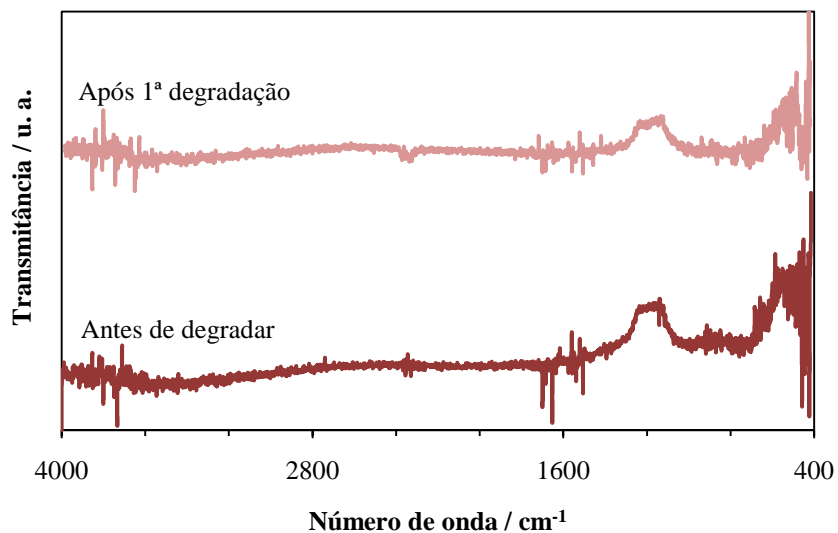


Figura J5 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

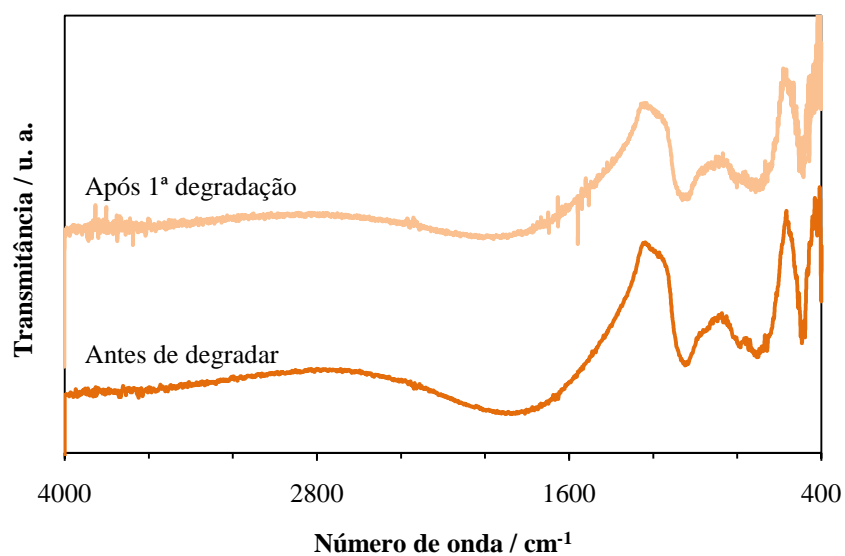


Figura J6 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.

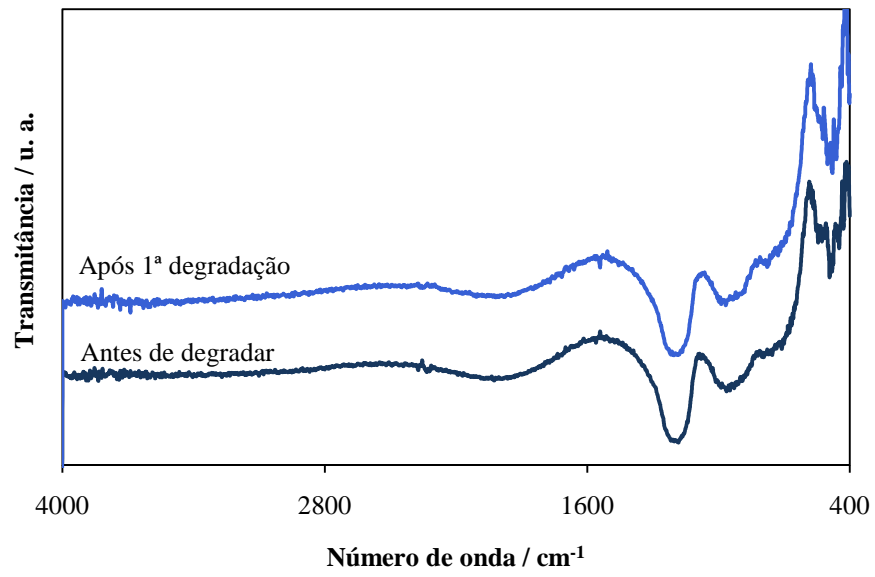


Figura J7 – Espectros de DRIFTS do filme de $\text{Ca}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{MnO}_3$ ($P=25$ W) antes e após o ensaio de degradação.